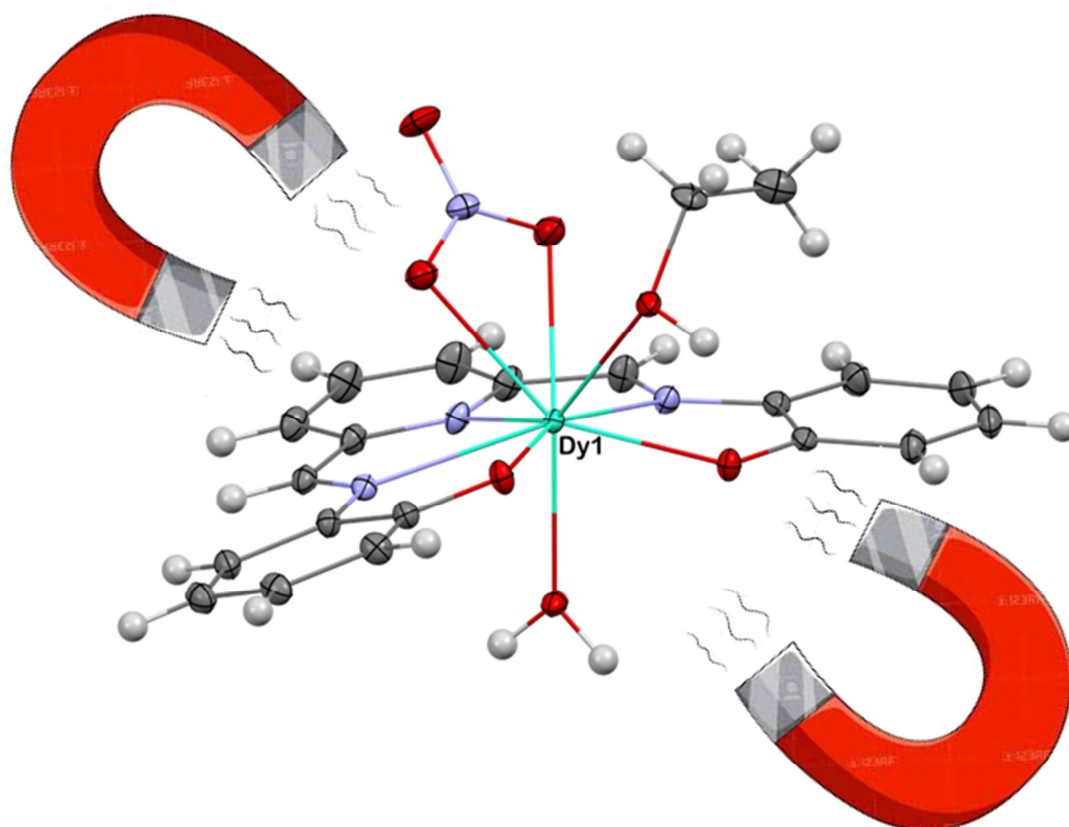


UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA, CURSO 2018-2019

COMPLEJOS DERIVADOS DE LANTÁNIDOS COMO POTENCIALES IMANES MOLECULARES



Celia Requeijo de la Rosa

Santiago de Compostela, Julio 2019



Matilde Fondo Busto, Profesora Titular do Departamento de Química Inorgánica da Universidade de Santiago de Compostela, e Julio Corredoira Vázquez, Contratado Predoutoral da Xunta de Galicia no Departamento de Química Inorgánica da Universidade de Santiago de Compostela

AUTORIZAN a Celia Requeijo de la Rosa a presentar o Traballo Fin de Grao en Química, titulado “**Complexos derivados de lantánidos como potenciais imáns moleculares**”, o cal se realizou baixo a nosa dirección ao longo do curso 2018-2019, no laboratorio 1 do Departamento de Química Inorgánica da Facultade de Química.

E para que así conste, asinamos a presente autorización en Santiago, a 3 de Xullo de 2019

Asdo: Matilde Fondo Busto

Julio Corredoira Vázquez

ABREVIATURAS y ACRÓNIMOS

ac: Corriente alterna (alternating current)

ATR: Sistema de reflectancia total atenuada

bpp: Bipiramidal pentagonal

d: Doblete

D: Desdoblamiento a campo nulo

Dc: Corriente continua (direct current)

δ : Desplazamiento químico en ppm referenciado a TMS (RMN)

DMSO: Dimetilsulfóxido

IR: Infrarrojo

J: Número cuántico del momento angular total

Ln: Lantánido

m: Multiplete

Mm: Masa molecular

M_s : Número cuántico magnético de espín

P.f.: Punto de fusión

QTM: Túnel cuántico de la magnetización (quantum tunneling of the magnetization)

RMN: Resonancia magnética nuclear

RX: Rayos X

s: Singulete

S: Número cuántico angular de espín total

SIM: Imán unimolecular mononuclear (Single Ion Magnet)

SMM: Imán unimolecular (Single Molecular Magnet)

t: Triplete

τ : Tiempo de relajación magnética

T_B : Temperatura de bloqueo

U_{ef} : Barrera energética de activación térmica

χ : Susceptibilidad magnética

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. MATERIALES MAGNÉTICOS MOLECULARES	3
1.2. MOLÉCULAS IMÁN	4
1.2.1. Moléculas imán de lantánidos	7
2. OBJETIVOS	13
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS	15
3.1.1. Síntesis de ligandos	15
3.1.2. Caracterización de los ligandos	17
3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS	20
3.2.1. Síntesis de los complejos metálicos	20
3.2.2. Caracterización de los complejos metálicos	24
4. CONCLUSIONES	33
5. EXPERIMENTAL	37
5.1. Procedimientos generales	37
5.2. Síntesis de los ligandos	37
5.3. Síntesis de los complejos metálicos	39
5.4. Métodos experimentales de estudio	40
5.4.1. Estudios en estado sólido	40
5.4.2. Estudios en disolución	42
ANEXO 1	43

SUMMARY

This research work describes the synthesis of potentially tridentate and pentadentate N_3^- , N_5^- , N_2O^- , $N_3O_2^-$ and $N_2O_3^-$ donors, and the reactivity of these ligands towards different dysprosium salts. It was not possible to obtain any complex with tridentate ligands nor with the N_5 pentadentate ligand. In this way, a total of five new dysprosium (III) complexes of N_3O_2 or N_2O_3 donors are obtained, which were characterized in the solid state. This study allows us to conclude that the behaviour of the ligand H_2L^2 , which is an N_3O_2 donor, is very influenced by the pH of the medium. One of the complexes derived from this ligand, $[Dy(L^2)(NO_3)(H_2O)(EtOH)] \cdot 2H_2O$, could be characterized by single-crystal X-ray diffraction studies, showing a DyO_9 environment, with spherical capped square antiprism geometry. The magnetic analysis of this compound shows that it has SIM behaviour in the presence of an external magnetic field, with an effective energy barrier of 60.47 K. The other isolated complexes could only be characterized by elemental analysis and IR spectroscopy. This is the reason why their magnetic behaviour was not analysed, given that these techniques do not allow us to unequivocally know the structure of the compounds.

RESUMEN

El presente trabajo fin de grado describe la síntesis de ligandos potencialmente tridentados o pentadentados N_3^- , N_5^- , N_2O^- , $N_3O_2^-$ y $N_2O_3^-$ dadores y la reactividad de estos ligandos hacia distintas sales de disprosio. No fue posible obtener ningún complejo de ligandos tridentados ni del ligando pentadentado N_5 . Se obtiene así un total de cinco nuevos complejos de disprosio(III) de dadores N_3O_2 o N_2O_3 , que se caracterizan en estado sólido. Este estudio permite concluir que el comportamiento del ligando N_3O_2 -dador H_2L^2 se encuentra muy influenciado por el pH del medio. Uno de los complejos derivados de este ligando, $[Dy(L^2)(NO_3)(H_2O)(EtOH)] \cdot 2H_2O$, pudo caracterizarse por estudios de difracción de rayos X de monocristal, mostrando un entorno DyO_9 , con geometría de antiprisma cuadrado apicado esférico. El análisis magnético de este compuesto demuestra que tiene comportamiento de SIM en presencia de un campo magnético externo, con una barrera energética efectiva de 60.47 K. Los demás complejos obtenidos solo se pudieron caracterizar por análisis elemental y espectroscopia IR, motivo por el cual no se analizó su comportamiento magnético, dado que estas técnicas no permiten conocer inequívocamente la estructura de los compuestos.

RESUMO

O presente traballo fin de grao describe a síntese de ligandos potencialmente tridentados e pentadentados N_3^- , N_5^- , N_2O^- , $N_3O_2^-$ e $N_2O_3^-$ -dadores e a reactividade destes ligandos cara distintas sales de disprosio. Non foi posible obter ningún complexo de ligandos tridentados nin do ligando pentadentado N_5^- . Obtéñense así un total de cinco novos complexos de disprosio(III) de dadores $N_3O_2^-$ ou $N_2O_3^-$, que se caracterizan en estado sólido. Este estudo permite concluír que o comportamento do ligando $N_3O_2^-$ -dador H_2L^2 se atopa moi influenciado polo pH do medio. Un dos complexos derivados deste ligando, $[Dy(L^2)(NO_3)(H_2O)(EtOH)] \cdot 2H_2O$, puido caracterizarse por estudos de difracción de raios X de monocristal, amosando un entorno DyO_9 , con xeometría de antiprisma cadrado apicado esférico. A análise magnética deste composto demostra que ten comportamento de SIM en presenza dun campo magnético externo, cunha barreira enerxética efectiva de 60.47 K. Os demais complexos obtidos só se puideron caracterizar por análise elemental e espectroscopia IV, motivo polo cal non se analizou o seu comportamento magnético, dado que estas técnicas non permiten coñecer inequivocamente a estrutura dos compostos.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales magnéticos moleculares

Un imán es aquel material que bajo la influencia de un campo magnético H , presenta un valor determinado de momento magnético μ , el cual se mantiene al cesar el mismo, y por tanto se dice que presenta memoria magnética. Un imán molecular es un compuesto con propiedades típicas de los imanes tradicionales, tales como la magnetización permanente o la histéresis magnética, pero que también posee otras propiedades inherentes a su carácter molecular, como es la multifuncionalidad.¹ Su estudio es de gran interés debido a que ofrecen la posibilidad de almacenar información con densidades mucho más altas que los imanes clásicos, y procesar dicha información a velocidades sin precedentes.² Sin embargo, la obtención de estos imanes moleculares a temperaturas próximas a la temperatura ambiente, para así poder ser empleados en el campo de la tecnología, es todavía un desafío, que convierte el magnetismo molecular en un campo de investigación sumamente activo.

Los materiales magnéticos moleculares se dividen en dos grandes grupos:³

- **Moléculas imán o SMMs (Single Molecule Magnets):** son moléculas discretas polinucleares (0 D) en las que los fenómenos magnéticos se producen, única y exclusivamente, en el interior de cada una de las moléculas, y no por interacciones de largo alcance. Por eso, es condición necesaria que las moléculas estén magnéticamente aisladas unas respecto de las otras.
- **Imanes de base molecular:** son aquellos materiales sintetizados a partir de unidades sencillas que, coordinadas a iones metálicos, dan lugar a estructuras moleculares con diferentes grados de dimensionalidad, desde uno hasta tres. Esto último puede deberse a la interacción de las unidades moleculares reconocibles a través de enlace covalente dativo

¹ *Multifunctional Molecular Materials*, editor L. Ouahab, Taylor & Francis, Boca Ratón, **2012**.

² Daniel N. Woodruff, Richard E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 5110-5148.

³ G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.*, **2000**, 25, 66-71.

o iónico, o bien las redes pueden estar construidas gracias a interacciones no covalentes, tales como el enlace de hidrógeno, interacciones π - π y/o interacciones dipolo-dipolo. Estos materiales presentan histéresis magnética de tipo cooperativo, como los imanes clásicos.

Se debe señalar que en los últimos años, sin menospreciar la trascendencia de los imanes de base molecular, la atención en el campo del magnetismo molecular se está centrando en la obtención de SMMs, y más concretamente en el subtipo de imanes unimoleculares denominados imanes mononucleares unimoleculares, los cuales se conocen por su acrónimo en inglés SIMs (Single Ion Magnets). Siendo también éste el objetivo principal de este proyecto, nos centraremos en este campo de estudio, haciendo un breve resumen de las características fundamentales de los SMMs y de los SIMs, así como de los avances en el campo del Magnetismo Molecular, que permitan entender el planteamiento y desarrollo del trabajo realizado.

1.2 Moléculas imán

Las moléculas imán, también conocidas con el nombre de imanes moleculares, son moléculas de tamaño finito (moléculas discretas), tal como ya se ha comentado, las cuales exhiben una relajación de la magnetización considerablemente lenta por debajo de una determinada temperatura, que se conoce como temperatura de bloqueo (T_B). Por debajo de esta temperatura, estas moléculas muestran fenómenos de histéresis magnética, con lo cual se comportan como imanes. Estos sistemas presentan la ventaja de que su comportamiento magnético depende única y exclusivamente de la propia molécula y por tanto, es allí donde reside el único centro de almacenaje de la información magnética del material.

Para que un compuesto se pueda comportar como SMM debe cumplir una serie de premisas que son condiciones necesarias, pero no suficientes:⁴

- El estado electrónico fundamental debe ser degenerado, biestable.
- La molécula debe presentar una elevada anisotropía magnética para que el desdoblamiento de campo nulo (D) pueda destruir la degeneración energética de los diferentes estados $\pm M_s$ del término fundamental. Hasta no hace muchos años se creía que para que los estados fundamentales fueran los de mayor valor de M_s , el parámetro D debía presentar un valor negativo. Sin embargo actualmente se conoce algún SMM con valor de D positivo,⁵ por lo que su signo no parece ser un factor determinante.
- El valor del estado fundamental de espín (S) debe ser elevado, a fin de mantener un momento magnético significativo en ausencia de campo magnético externo.

⁴ O. Waldmann, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2550-2566.

⁵ E. Colacio, J. Ruiz, E. Ruiz, E. Cremades, J. Krzystek, S. Carretta, J. Cano, T. Guidi, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 9130–9134.

- Las interacciones intermoleculares deben ser despreciables, lo que permitirá evitar ordenamientos tridimensionales que minimicen los procesos de relajación magnética a través de la red.

En conclusión, para que un compuesto se comporte como imán molecular debe presentar un alto valor de espín (S) y una elevada anisotropía magnética (D), características que provocan que el espín del estado fundamental se encuentre con una barrera térmica que le impide invertir su orientación. Este es el resultado del desdoblamiento a campo nulo del estado fundamental, causado por el acoplamiento espín-órbita y una pequeña distorsión del poliedro de coordinación del ion metálico, que rompe la degeneración de los niveles $2S+1$ en ausencia de campo (figura 1.1).

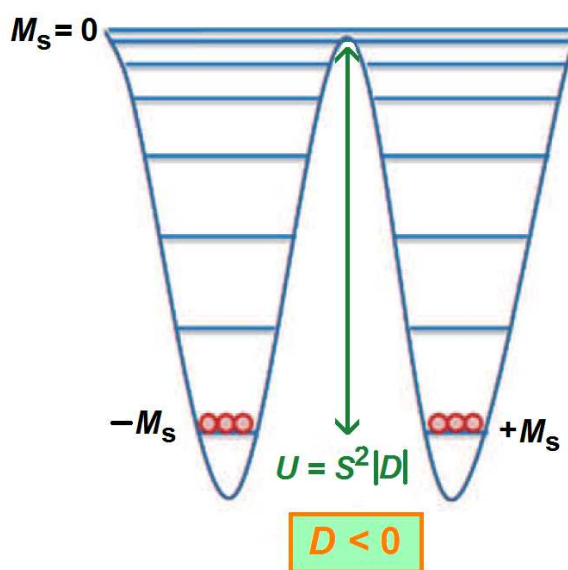


Figura 1.1. Niveles de energía en un SMM con $D < 0$. Adaptado de la referencia 5.⁶

Por otra parte, se debe tener en cuenta la naturaleza cuántica de estas moléculas, en las cuales la inversión del momento magnético se puede producir sin necesidad de superar la barrera energética U , sino a través del efecto túnel (QTM, quantum tunneling of the magnetization),⁷ como podemos observar en la figura 1.2. Esto lleva a la pérdida de la magnetización en ausencia de un campo magnético externo, lo que impide observar su comportamiento como imán molecular. Por ello, es muy importante la supresión del QTM para poder decidir si una especie tiene o no comportamiento de imán.⁸ Una estrategia para suprimir dicho túnel consiste en aplicar un pequeño campo magnético externo, con el objetivo de romper así la degeneración entre niveles $+M_S$ y $-M_S$ a ambos lados de la barrera, quedando de este modo el sistema fuera de resonancia.

⁶ J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 2470–2491.

⁷ a) J. R. Friedman, M. P. Sarachick, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 3830–3833; b) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, **1996**, 383, 145–147.

⁸ Jun-Liang Liu, Yan-Cong Chen, Ming-Liang Tong, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 2431–2453.

1.2. Moléculas imán.



Figura 1.2. Barrera de activación clásica y túnel cuántico en SMMs.⁹

El compuesto $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Figura 1.3), conocido como Mn_{12} , fue la primera molécula discreta en mostrar comportamiento de imán, es decir, el primer SMM. Éste fue caracterizado por T. Lis¹⁰ en 1980 y descrito como imán molecular en 1993 por Gatteschi y colaboradores.¹¹



Figura 1.3. Primer SMM $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($S = 10$). Mn^{IV} : violeta, Mn^{III} : verde, O: rojo, C: gris.¹¹

A partir de ese momento la investigación en este campo se ha ido incrementando paulatinamente, describiéndose un gran número de SMMs, sobresaliendo entre ellos los complejos de manganeso. Se podría destacar el clúster gigante $\{\text{Mn}_{84}\}$ ¹² por su elevada nuclearidad; un compuesto $\{\text{Mn}_6\}$, con una de las barreras anisotrópicas más elevadas para los imanes unimoleculares de metales 3d

⁹ Tesis doctoral de Luis Botana Salgueiros, Universidad del País Vasco, **2016**.

¹⁰ T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B.*, **1980**, *36*, 2042-2046.

¹¹ (a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, *365*, 141-143; (b) R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1804.

¹² Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Werndorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2117-2121.

($U_{\text{eff}} = 62 \text{ cm}^{-1}$),¹³ medida en ausencia de campo magnético externo; o el compuesto {Mn₁₉}, que posee el mayor estado fundamental de espín descrito hasta el momento ($S = 83/2$).² Estos estudios con complejos de manganeso permitieron avanzar notablemente en el conocimiento de los imanes moleculares pero las temperaturas de bloqueo de los mismos siguen siendo muy bajas.

Por lo tanto, el objetivo central de la comunidad científica del magnetismo molecular pasó a ser la búsqueda de compuestos metálicos con barreras energéticas y temperaturas de bloqueo más elevadas, para así poder hacer realidad las potenciales aplicaciones de estos imanes. Para ello, inicialmente se persiguió la síntesis de moléculas de alto estado fundamental de espín, con el fin de aumentar la barrera de energía ($U_{\text{ef}} = S^2 \times |D|$). Sin embargo, no se consiguió lo esperado, puesto que estas moléculas con alto valor de S normalmente llevaban asociada una anisotropía axial muy baja, es decir, valores de desdoblamiento a campo nulo próximos a cero, lo cual conlleva a una baja barrera energética. Por lo tanto, para intentar solventar este problema, una alternativa es introducir iones lantánidos en las moléculas, los cuales poseen inherentemente una elevada anisotropía magnética. Dentro de esta alternativa, fueron dos las estrategias más ensayadas:

- a) la primera de ellas consiste en introducir iones de lantánidos en el clúster metálico, formando compuestos de coordinación mixtos 3d-4f. Esta estrategia no permitió, en general, elevar las temperaturas de bloqueo, fundamentalmente debido a que el acoplamiento magnético entre los iones 3d-4f lleva asociado la cancelación de la anisotropía magnética en numerosas ocasiones.
- b) la segunda estrategia, más sencilla desde el punto de vista sintético, consiste en preparar los denominados SIMs (Single Ion Magnets) de lantánidos, complejos 4f mononucleares con comportamiento de imán, aprovechando la intrínseca anisotropía y elevado estado fundamental de espín del ion lantánido. Esta es la estrategia objetivo de este trabajo y en la que nos centraremos en el siguiente apartado.

1.2.1. Moléculas imán de lantánidos

En el año 2003, Ishikawa *et al.* marcan un gran hito en el campo del magnetismo molecular, al publicar el primer complejo que posee un único átomo metálico y que se comporta como un imán, es decir, describen el primer SIM (Figura 1.4). Éste es un compuesto mononuclear de Tb(III), de fórmula empírica [TBA][Pc₂Tb] (Pc = ftalocianina, $\text{TBA}^+ = (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$).¹⁴ La figura 4 muestra claramente que el compuesto [TBA][Pc₂Tb] tiene comportamiento de imán a bajas temperaturas. Al aplicar un campo magnético oscilante a moléculas con una relajación de la

¹³ C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2754-2755

¹⁴ N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694-8695.

1.2. Moléculas imán.

magnetización lenta, la magnetización no puede seguir los cambios de dirección del campo cuando la frecuencia de oscilación magnética es muy rápida y aparece una dependencia de las susceptibilidades en campo alterno χ' (parte real) y χ'' (parte imaginaria) con la frecuencia, o lo que es lo mismo, las curvas de susceptibilidad χ' o χ'' a distintas frecuencias no se superponen.

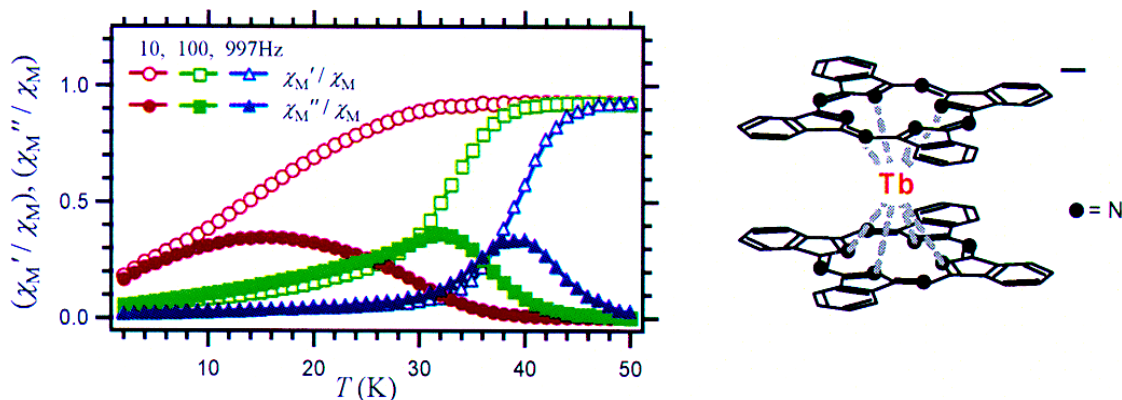


Figura 1.4. Representación gráfica de χ_M'/χ_M y χ_M''/χ_M a distintas frecuencias frente a la temperatura para [TBA][PC₂Tb], mostrando el comportamiento de imán (izquierda) y representación esquemática del ion [PC₂Tb]⁻ (derecha).¹⁴

El descubrimiento de estos compuestos inicia un camino que lleva a la obtención de un gran número de SIMs de lantánidos. Estos estudios en el campo permiten avanzar también sobre los aspectos teóricos y las condiciones que se deben cumplir para obtener moléculas con mejor comportamiento de imán. En este sentido, el trabajo de Long y colaboradores da un paso de gigante.¹⁵ Estos científicos explican cómo poder alcanzar mayores temperaturas de bloqueo en función de la distribución electrónica de los iones Ln(III) y la geometría en su entorno. Así, los iones de lantánidos se pueden clasificar en dos grandes grupos en función de la distribución de su densidad electrónica: tipo oblató, donde la densidad electrónica se extiende en el plano; y tipo prolato, donde la densidad electrónica se extiende a lo largo de un eje. A modo de ejemplo, en la figura 1.5 se muestran algunos iones tipo oblató (Tb^{III} y Dy^{III}) y tipo prolato (Er^{III}).

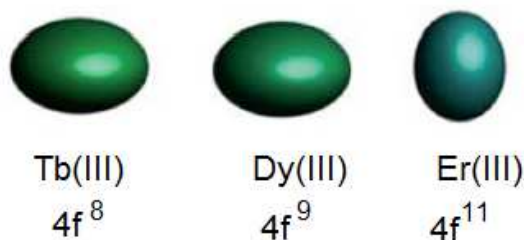


Figura 1.5. Distribución electrónica para algunos iones 4f. Adaptado de referencia 13.

Rinehart y Long en su modelo electrostático predicen que aquellos iones tipo oblató formarán complejos metálicos con elevada anisotropía cuando el campo cristal en el entorno metálico sea tal que la densidad electrónica de los ligandos quede

¹⁵ J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2078–2085

confinada a lo largo del eje z. Según esto, numerosos estudios establecen que la geometría que haría máxima la anisotropía para un ion oblato sería la geometría lineal, con índice de coordinación 2.^{16,17} Sin embargo, dada la dificultad de estabilizar este índice de coordinación tan bajo en iones Ln(III), una aproximación más realista sería sintetizar compuestos con geometría axial pero mayor índice de coordinación, tal como es la geometría de bipirámide pentagonal (bpp). Para un ion prolato la situación es la inversa de un ión oblato, siendo preferible una geometría de tipo ecuatorial.

Basándose en estos datos y en la ingente cantidad de trabajo realizada en el campo, se consiguió que las temperaturas de bloqueo se fueran incrementando. Así, durante bastante tiempo la T_B máxima para un imán unimolecular fueron 14 K, observados para un complejo dinuclear de Tb^{III}.¹⁸ El hecho de que fuera un compuesto de terbio(III) el que ostentara este récord se puede explicar porque, en general, la mayoría de estos imanes presentan una elevada U_{ef} gracias a que el Tb(III) tiene una anisotropía magnética inherente y ΔM_J mayor que el Dy(III). Sin embargo, a diferencia de éste, se trata de un ion no-Kramer (número par de electrones f) lo que implica que el estado fundamental solo es biestable cuando el campo de los ligandos tiene una simetría axial.² En base a esto, los estudios giraron hacia la obtención de complejos de Dy(III), observándose que éstos presentaban mayores temperaturas de bloqueo, las más altas conocidas hasta la fecha.

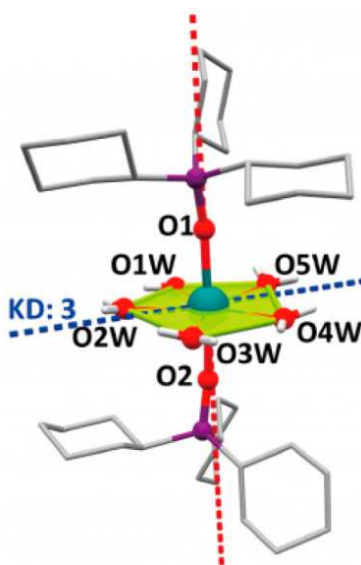


Figura 1.6. Estructura cristalina de $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Br_3$ donde se omiten los átomos de hidrógeno y contraiones bromuro para mayor claridad; código de colores: Dy: cian, P: violeta, O: rojo, C: gris; la línea roja discontinua representa el eje de la anisotropía.¹⁹

¹⁶ L. Ungur, L. F. Chibotaru., *Chem. Phys. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 20086-20090.

¹⁷ N. F. Chilton, C. A. P. Goodwin, D. P. Mills, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 101–103.

¹⁸ J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14236-1239

¹⁹ Y-C. Chen, J-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q-W. Li, L-F. Wang, Z-P. Ni, L. F. Chibotaru, X-M. Chen, M-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2829-2837.

1.2. Moléculas imán.

De este modo, en el año 2016 se rompe la barrera de los 14 K y se publica un compuesto estable en aire, $[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot 2(\text{Cy}_3\text{PO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$, (Cy_3PO = óxido de triciclohexilfosfina, figura 1.6), con $T_B = 20$ K.¹⁹ Este compuesto presenta una geometría bpp y es completamente estable en aire, lo que parece indicar que la geometría bpp, tal como predice la teoría de Reinhart and Long, es adecuada para mejorar el comportamiento magnético de compuestos de disprosio(III) en ausencia de la posibilidad de una geometría lineal.

A partir de entonces, los récords de temperaturas de bloqueo y barreras energéticas no dejan de crecer. Así, el compuesto $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{py})_5][\text{BPh}_4]$, publicado por Winpenny *et al.*,²⁰ y que también presenta geometría bpp (figura 1.7), muestra una temperatura de bloqueo de 14 K pero rompe el récord de U_{ef} existente hasta el momento, con un valor de 1815 K. Sin embargo, este compuesto es inestable en aire, y su síntesis se realizó bajo atmósfera inerte.

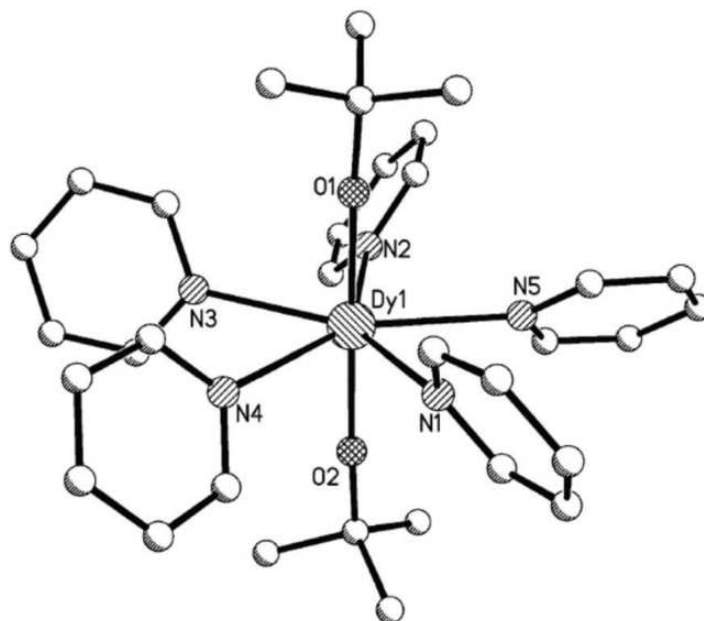


Figura 1.7. Estructura cristalina del catión $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{py})_5]^+$.²⁰

En el año 2017 se da otro paso enorme en el campo de los SIMs, produciéndose un salto en la T_B de 40 K. De este modo, dicho año, los equipos de trabajo de R. A. Layfield y de D. P. Mills publican de forma simultánea un complejo organometálico pseudolineal, el compuesto $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (figura 1.8) con $\text{Cp}^{\text{ttt}} = \text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3\text{-1,2,4}$. Este compuesto exhibe histéresis magnética hasta una sorprendente temperatura de bloqueo de 60 K,^{21,22} que empieza a aproximarse mucho a la temperatura del nitrógeno líquido, al tiempo que presenta una barrera energética de 1837 K,²¹

²⁰ Y-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y-Z. Zheng, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55, 16071-16074.

²¹ F-S. Guo, B. M. Day, Y-C. Chen, M-L. Tong, A. Mansikkam-ki, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 11445-11449.

²² C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature*, **2017**, 548, 439-442.

consiguiendo de esta forma los récords absolutos para ambas magnitudes (U_{ef} y T_B) publicadas hasta el momento para moléculas imán.

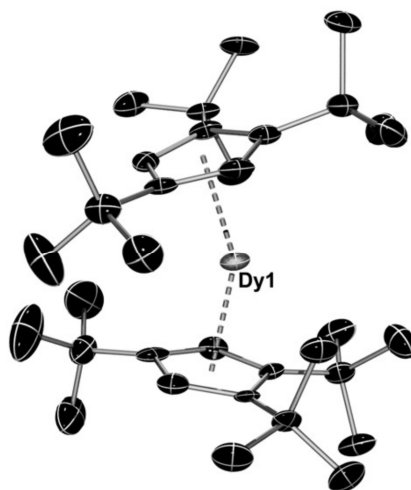


Figura 1.8. Estructura molecular del catión $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})]_2^+$.

Un año más tarde, en 2018, J. R. Long y colaboradores publican una serie de variantes del anterior compuesto, cuya fórmula empírica es $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{iPr4R}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$ o Pr^i), de tal forma que al variar los sustituyentes del ciclopentadienilo rompen de nuevo el techo de barrera energética con el compuesto $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{iPr4Me}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, que muestra un valor de $U_{ef} = 1468 \text{ cm}^{-1}$ (2112 K), y también el de la temperatura de bloqueo, que se establece en 62 K.²³

El artículo de Long aparece publicado como artículo avanzado el 18 de octubre de 2018 pero poco tiempo podrán disfrutar los autores de este nuevo récord, si es que llegaron a hacerlo, porque el mismo día 18 de octubre de 2018 el propio R. A. Layfield y colaboradores publican en Science, como artículo avanzado, un trabajo en el que sobrepasan todos los límites imaginables y en el que el metaloceno pseudolineal $[(\text{Cp}^{\text{iPr5}})\text{Dy}(\text{Cp}^*)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Figura 1.9) ($\text{Cp}^{\text{iPr5}} = \text{pentaisopropilciclopentadienilo}$, $\text{Cp}^* = \text{pentametilciclopentadienilo}$)²⁴ rompe, una vez más, el récord de barrera energética y temperatura de bloqueo. Este metaloceno es un SIM que presenta una barrera energética efectiva de 1541 cm^{-1} (2217 K) y una temperatura de bloqueo de 80 K. Obviamente, este compuesto supone un nuevo hito en el campo de las moléculas imán, porque este metaloceno mononuclear se comporta como imán por encima de la barrera de temperatura hasta ahora inalcanzable del nitrógeno líquido (77 K), lo que supone una gran diferencia. Y esto es absolutamente sorprendente y viene a acallar aquellas voces críticas que dicen que los imanes moleculares nunca podrán tener aplicaciones tecnológicas puesto que funcionan como tales a muy bajas temperaturas.

²³ K. R. McClain, C. A. Gould, K. Chakarawet, S. J. Teat, T. J. Groshens, J. R. Long, B. G. Harvey, *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 8492-8503.

²⁴ F-S. Guo, B. M. Day, Y-C. Chen, M-L. Tong, A. Mansikkam-ki, R. A. Layfield, *Science*, **2018**, 362, 1400-1403.

1.2. Moléculas imán.

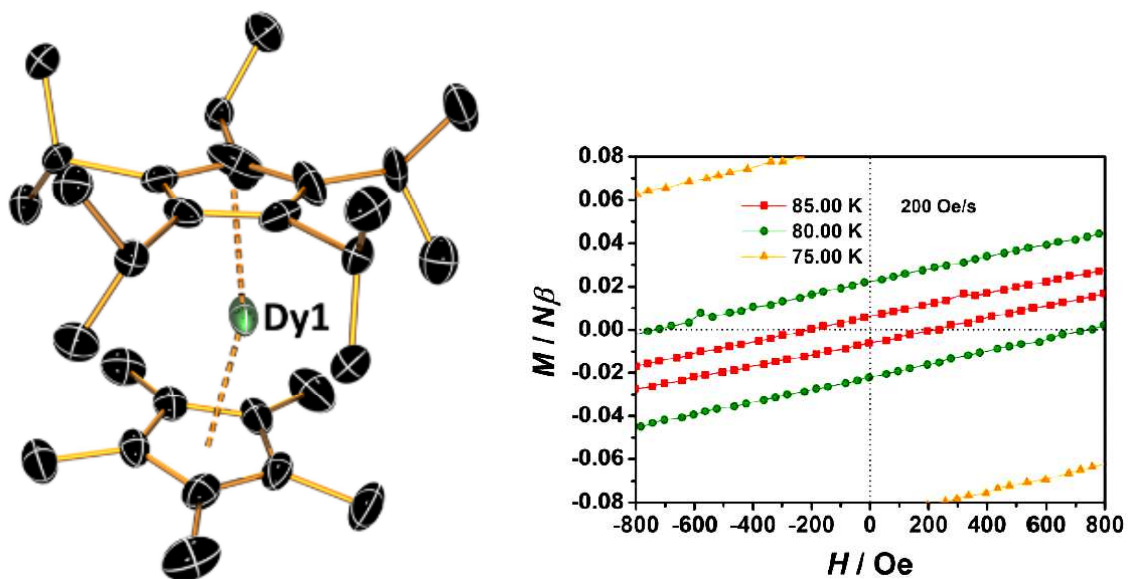


Figura 1.9. A la izquierda, representación molecular de ion $[(Cp^{iPr5})Dy(Cp^*)]^+$. A la derecha, gráfica de magnetización reducida frente al campo (ciclo de histéresis) en el intervalo de temperatura de 75-85 K.

Los sorprendentes hallazgos de los tres últimos años ponen de manifiesto que el campo de estudio de las moléculas imán es un campo sumamente activo. Y estos mismos hallazgos parecen indicar que el camino a seguir es el de compuestos organometálicos pseudolineales. Sin embargo, un inconveniente importante de estos metalacenos es que son inestables en aire, con lo cual su uso se vería limitado por este importante inconveniente. Por dicho motivo, el campo de las moléculas imán sigue muy abierto, y la investigación en el área de la química de coordinación de lantánidos, donde los compuestos suelen ser mucho más estables al aire, es intensa y extensa.

Para finalizar, es importante señalar que el campo de los imanes unimoleculares y dentro de ellos el de los SIMs, no está restringido a los lantánidos, sino que también se conoce actualmente un número importante de complejos mononucleares de metales 3d con comportamiento de imán, desde complejos de manganeso, a complejos de hierro o cobalto, que han sido revisados hace unos 3 años por M. Murugesu y colaboradores,⁶ pero que presentan temperaturas T_B o U_{ef} muy inferiores a las de los complejos de lantánidos, con lo cual éste no parece ser el camino a seguir si lo que se pretende es incrementar la temperatura de bloqueo.

2. OBJETIVOS

Este trabajo se enmarca dentro de un proyecto más amplio, cuyo objetivo general y fundamental es la obtención de complejos de disprosio(III) con geometría axial, bien de bipirámide trigonal o de bipirámide pentagonal, obtenidos a partir de ligandos tridentados planos o ligandos pentadentados planos, respectivamente, con la esperanza de obtener SIMs estables al aire de elevada temperatura de bloqueo.

Con este objetivo general de partida, los objetivos concretos de este trabajo fin de grado son los siguientes:

- 1) Síntesis y caracterización de ligandos potencialmente tri- o pentadentados, más o menos planos, dadores N_3 , N_5 , N_2O , N_3O_2 o N_2O_3 (figura 2.1).
- 2) Síntesis y caracterización de complejos de disprosio(III) con los mencionados ligandos de la figura 2.1.
- 3) Estudio del comportamiento de los complejos sintetizados, y cuya estructura se pueda determinar por difracción de RX de monocristal, como imanes moleculares.

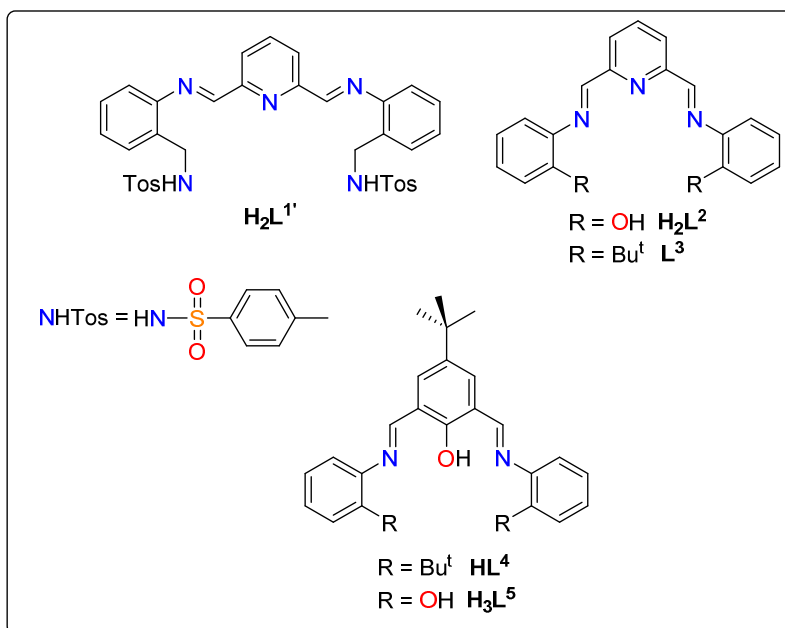


Figura 2.1. Ligandos potencialmente tri- y pentadentados.

3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

3.1. Síntesis y caracterización de los ligandos.

3.1.1. Síntesis de ligandos.

Tal como se comentó en los objetivos, se pretende preparar ligandos tridentados o pentadentados. De este modo, inicialmente se intentó sintetizar el ligando H_2L^1 , dador pentadentado N_5 , mediante una condensación de Schiff, tal como se muestra en la figura 3.1.

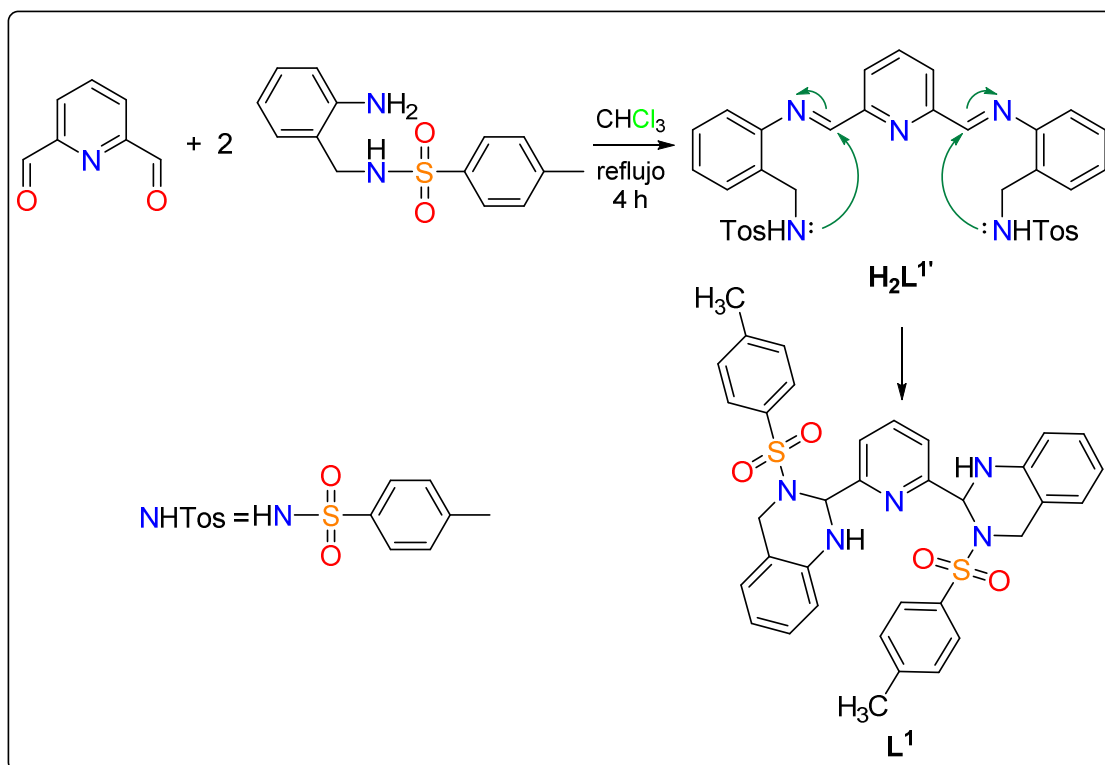


Figura 3.1. Esquema de intento de obtención del ligando H_2L^1 y reorganización al ligando L^1 .

Sin embargo, tal como se observa en el esquema, la condensación de 2,6-piridindicarboxialdehído y 2-tosilaminometilánilina en relación molar 1:2, en cloroformo como disolvente, y a reflujo, no conduce a la obtención de la base de Schiff

3.1 Síntesis y caracterización de los ligandos.

deseada H_2L^1 , sino a la formación de la tetrahydroquinazolina L^1 . La obtención de estos compuestos ciclados a partir de bases de Schiff no es nueva y, probablemente, tal como se sugiere en la figura 3.1, en la obtención de L^1 se formaría inicialmente H_2L^1 pero el ataque nucleófilo del nitrógeno unido al grupo tosilo sobre el carbono imínico, acompañado de la transferencia del protón del grupo NHTos al nitrógeno anteriormente imínico y ahora cargado negativamente, llevaría a la ciclación, tal como se ha descrito previamente.^{25,26} La espectroscopia de RMN de 1H ha sido determinante a la hora de corroborar la formación de la tetrahydroquinazolina con alta pureza, tal como se discutirá a continuación, la cual se obtiene con un rendimiento del 40%.

Adicionalmente, se intentó la síntesis de otras dos bases de Schiff, que llamaremos H_2L^2 y L^3 , derivadas de 2,6-piridindicarboxialdehído. El objeto de la síntesis de estas bases es obtener dadores rígidos N_3O_2 y N_3 , respectivamente. Destacar que la base H_2L^2 se encuentra descrita en la bibliografía²⁷ mientras que, hasta donde nosotros sabemos, el ligando L^3 es original de este trabajo.

Las síntesis de ambos ligandos se realizaron mediante modificaciones de métodos ya descritos para la obtención de bases similares,^{27,28} siguiendo el procedimiento esquematizado en la figura 3.2. Así, la condensación de 2,6-piridindicarboxialdehído con la correspondiente amina, en disolución y a alta temperatura, permitió aislar los ligandos H_2L^2 y L^3 con rendimientos muy dispares (97 % y 22 %, respectivamente).

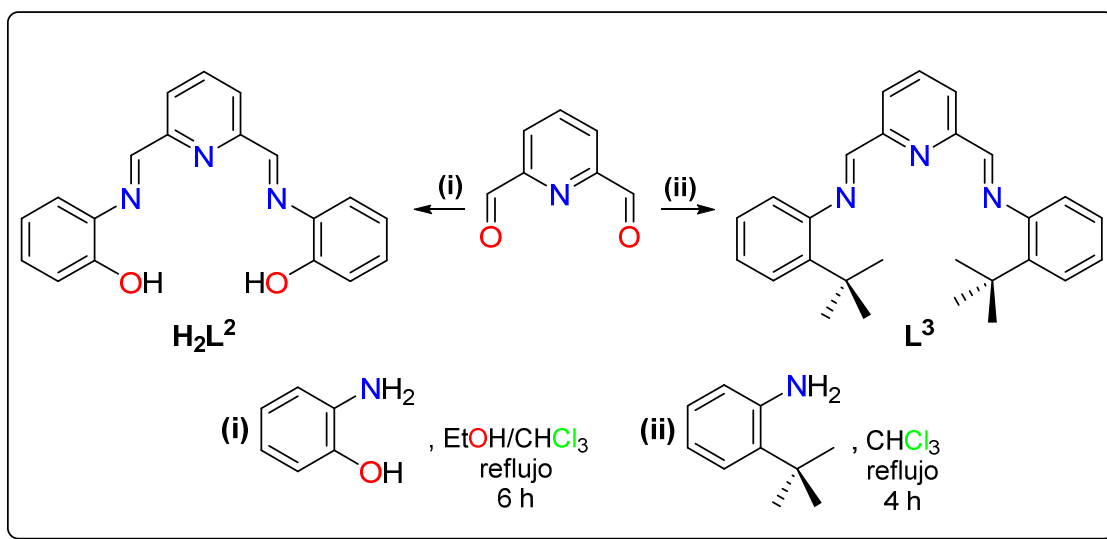


Figura 3.2. Esquema de obtención de los ligandos H_2L^2 y L^3 .

²⁵ M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, M. Helliwell, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 33-38

²⁶ A. M. García Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, C. González-Bello, E. Lence, C. García-Portela, L. Martínez-Rodríguez, M. Fondo, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 1278-1293.

²⁷ a) D. C. Liles, M. McPartlin, P. A. Tasker, H. C. Lip, L. F. Lindoy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 549-551. b) M. Kose, P. Goring, P. Lucas, V. Mckee, J. R. Moss, *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, *435*, 232-238.

²⁸ A. González, E. Gómez, A. Cortés-Lozada, S. Hernández, T. Ramírez-Apan, A. Nieto-Camacho, *Chem. Pharm. Bull.* 2009, **57**, 5-15.

Por último, se llevó a cabo la síntesis de dos nuevos ligandos conjugados, derivados de 4-terbutil-2,6-diformilfenol, con potencial capacidad para actuar como dadores N_2O o N_2O_3 planos, y que llamaremos HL^4 y H_3L^5 , respectivamente. Estos ligandos incrementan el número de átomos dadores duros (oxígenos) con respecto a los ligandos potencialmente tri- y pentadentados L^3 y H_2L^2 , lo que en principio haría que la coordinación de estos ligandos a los iones Ln^{III} estuviese más favorecida.

Los ligandos HL^4 y H_3L^5 se obtienen una vez más mediante clásica condensación de Schiff, tal como se resume en la figura 3.3, si bien se debe mencionar que el ligando H_3L^5 se ha descrito previamente en la bibliografía,²⁹ mientras que el ligando HL^4 es original de este trabajo.

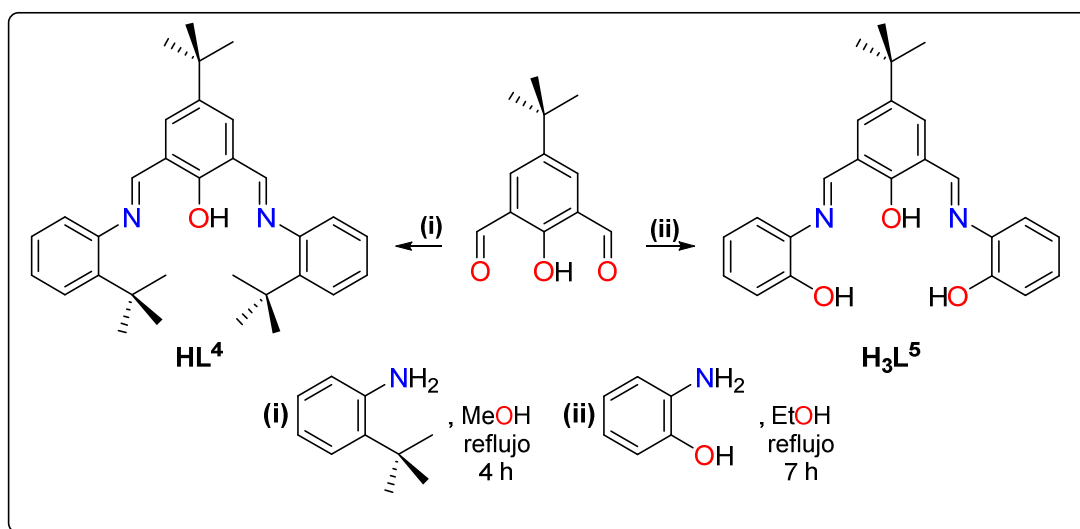


Figura 3.3. Esquema de obtención de los ligandos HL^4 y H_3L^5 .

Las síntesis realizadas, variaciones de otras ya publicadas,²⁹ llevaron a la obtención de HL^4 anhidro, con un rendimiento del 52%, y H_3L^5 como monohidrato ($H_3L^5 \cdot H_2O$) con un rendimiento del 61 %.

3.1.2. Caracterización de los ligandos.

L^1 , H_2L^2 , L^3 y HL^4 presentan tonalidades entre el amarillo y el naranja, mientras $H_3L^5 \cdot H_2O$ es de color rojizo muy oscuro, y todos semejan estables en estado sólido, en aire y a la luz. Todos los ligandos fueron caracterizados mediante punto de fusión, análisis elemental, espectroscopia IR y espectroscopia de RMN de 1H . El análisis elemental está de acuerdo con la obtención de derivados orgánicos de las fórmulas propuestas con un alto grado de pureza.

El estudio por espectroscopia IR de todos estos compuestos orgánicos permitió identificar la presencia de algunas de sus señales características, indicativas inequívocamente de la formación de las distintas especies. Así, como aspectos más destacables de los espectros IR se puede citar:

²⁹ M. Yadav, A. Mondal, V. Mereacre, S. K. Jana, A. K. Powell, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7846–7856.

3.1 Síntesis y caracterización de los ligandos.

- la presencia de una banda intensa a $1620\text{-}1626\text{ cm}^{-1}$ para todos los ligandos, excepto para L^1 , que se puede asignar a la vibración de tensión de los grupos imínicos,³⁰ lo que estaría de acuerdo con la condensación de los grupos amino y aldehído y la formación de la base de Schiff para $H_2L^2\text{-}H_3L^5\text{-}H_2O$. Esta banda está ausente en L^1 , de acuerdo con la no existencia de grupo imínico en este compuesto.
- la presencia de una banda bastante aguda a 3370 cm^{-1} en el espectro de L^1 , asignable a la vibración de los grupos NH,^{26,30} lo cual junto a la ausencia de banda del grupo imino parece corroborar la formación del anillo de tetrahydroquinazolina.
- la presencia de dos bandas intensas a 1153 y 1295 cm^{-1} en el espectro de L^1 , ambas asignables a las vibraciones $\nu_s(\text{SO}_2)$ y $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ respectivamente, lo que corrobora la presencia de los grupos tosilo en el ligando.^{25,26}

La espectroscopia de RMN de ^1H confirma las conclusiones del análisis elemental y de la espectroscopia IR, mostrando que se han obtenido todos los ligandos con elevado grado de pureza.

El espectro de RMN de ^1H para L^1 se registró en CDCl_3 , mostrándose en la figura 3.4, y fue asignado basándonos en la propia experiencia del grupo con este tipo de ligandos.^{25,26}

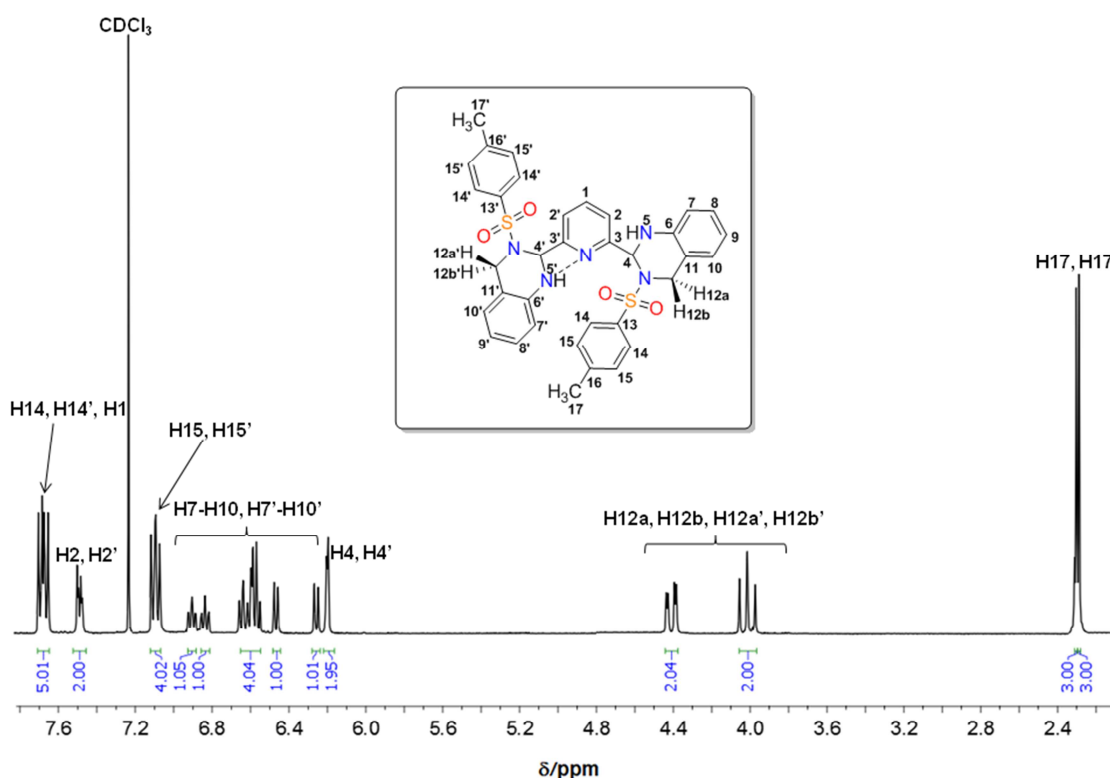


Figura 3.4. Espectro de RMN- ^1H de L^1 en CDCl_3 .

³⁰ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.

Aunque la asignación completa del espectro se encuentra en el posterior apartado experimental, de él se puede destacar:

- a) la presencia de múltiples señales en la región de los protones aromáticos, que integran globalmente por 16 protones, y que concuerda con la presencia de 4 anillos aromáticos, lo que corrobora la doble condensación del dialdehído con dos aminas tosiladas.
- b) la ausencia de un singlete correspondiente a un protón imínico entre 7-9 ppm. Esto, unido a la presencia de dos singletes muy próximos a 6.2 ppm, cada uno integrando por un protón, está de acuerdo con la formación del anillo de tetrahydroquinazolina. El hecho de que aparezcan dos singletes diferentes para los protones de la tetrahydroquinazolina (H4 + H4') sugiere que ambos brazos del ligando no son completamente equivalentes, probablemente debido, tal como se muestra en la figura 3.4, a la presencia de un enlace de hidrógeno entre el NH de la tetrahydroquinazolina de un brazo y el nitrógeno de la piridina. Este desdoblamiento de señales también es evidente para otros protones aromáticos del ligando, tal como se indica en el apartado experimental y en la figura 3.4, lo que muestra que no existe ningún elemento de simetría que correlacione ambas mitades del ligando en disolución, puesto que incluso los protones H2 y H2' no son equivalentes.
- c) la presencia de 2 multipletes entre 3.97 y 4.44 ppm, que integran cada uno por 2 protones, y que sugiere que la presencia de dos grupos CH₂ con rotación impedida, sugiriendo la formación de la tetrahydroquinazolina. Así, los grupos CH₂ de los anillos no son equivalentes entre sí, ni tampoco lo son los protones geminales del mismo grupo CH₂, lo que justifica la multiplicidad de estas señales.

Todos los demás ligandos son bases de Schiff, y presentan picos significativos comparables, por lo cual se discutirán conjuntamente. A modo de ejemplo de esta serie de bases se muestra el espectro de HL⁴ en la figura 3.5.

Los espectros de estos ligandos se asignaron por comparación con la bibliografía²⁷⁻²⁹ y basándonos en la propia experiencia del grupo de investigación en el que se realizó el trabajo en la síntesis y caracterización de bases de Schiff. Entre las señales más características de estos espectros cabe destacar:

- a) la existencia de un singlete entre 8.5-9 ppm en todos los espectros, asignable a los protones imínicos, de acuerdo con la formación de la base de Schiff.
- b) la presencia de un singlete entre 13.70 y 15.10 ppm en los espectros de HL⁴ y H₃L⁵·H₂O realizados en DMSO-d₆, indicativos de la presencia de grupos OH fenólicos. Este pico está ausente en los espectros de H₂L² y L³ realizados en CDCl₃, en el caso de H₂L² probablemente por intercambio del deuterio con el protón fenólico y en el caso de L³ por no existir dicho protón.

3.1 Síntesis y caracterización de los ligandos.

- c) en los espectros de L^3 , HL^4 y $H_3L^5 \cdot H_2O$ se observan uno ($H_3L^5 \cdot H_2O$) o dos (L^3 , HL^4) singletes entre 1 y 2 ppm, de acuerdo con la presencia de los grupos terbutilo.
- d) la ausencia de singletes en la región de 9.5-10 ppm, que indicaría la presencia del grupo aldehído, lo que demuestra la ausencia de reactivos en el producto final y con ello la elevada pureza con la que se han obtenido los ligandos.

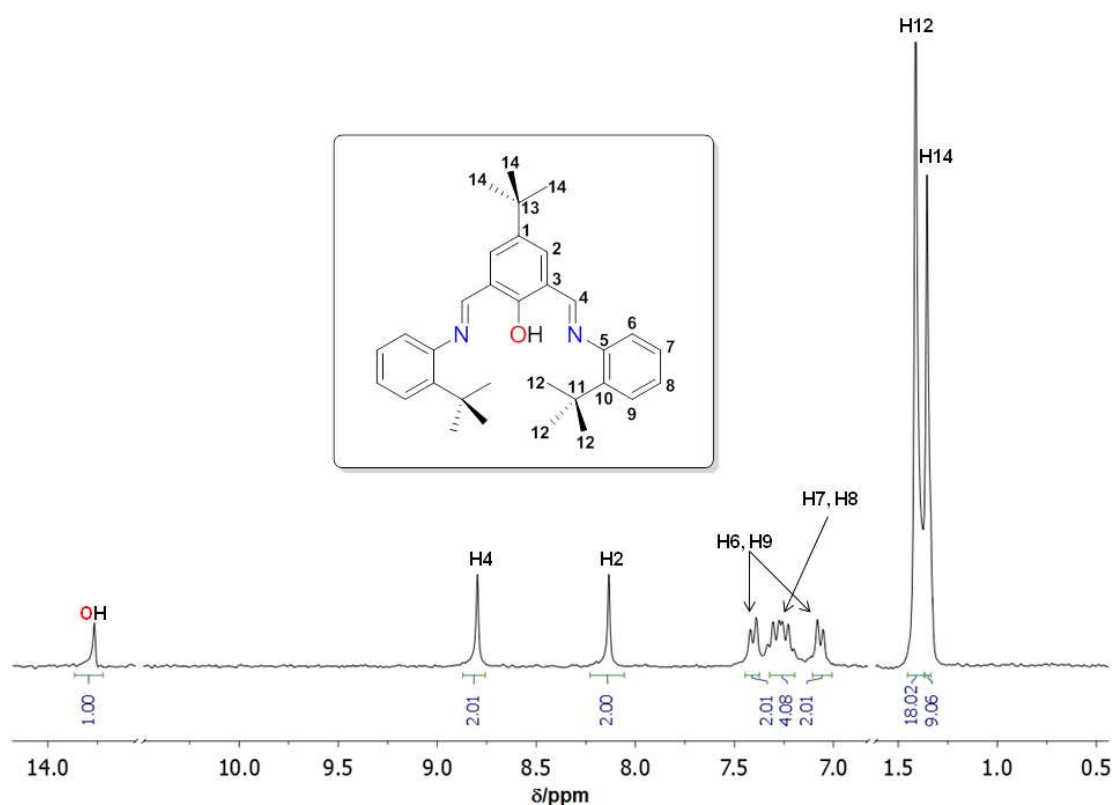


Figura 3.5. Espectro de RMN de 1H de HL^4 en DMSO.

Por lo tanto, los estudios por espectroscopia de RMN de 1H están de acuerdo con la obtención de bases de Schiff de las fórmulas propuestas con elevada pureza.

3.2. Síntesis y caracterización de los complejos metálicos.

3.2.1. Síntesis de los complejos metálicos.

Tal como ya se comentó, el objetivo del proyecto es obtener complejos de disprosio con geometría de bipirámide pentagonal o bipirámide trigonal a partir de ligandos tridentados o pentadentados más o menos planos, los cuales deberían enlazar al metal en el plano ecuatorial, y ligandos auxiliares que puedan ocupar las posiciones

axiales. De acuerdo con esto, se intentó la síntesis de diversos complejos derivados de los ligandos H_2L^1 , H_2L^2 , L^3 , HL^4 y H_3L^5 conteniendo el ion Dy^{3+} .

En primer lugar, se diseñó e intentó la obtención de un complejo de fórmula $NMe_4[Dy(L^1)Cl_2]$ (L^1 = dianión de la base de Schiff H_2L^1 , figura 3.1), complejo de fórmula semejante al que se obtiene con una hidrazona pentadentada plana N_3O_2 y en el que el entorno del disprosio es bpp, con ambos iones cloruro ocupando las posiciones axiales de la bipirámide.³¹ Para ello, inicialmente se intentó sintetizar dicho compuesto $NMe_4[Dy(L^1)Cl_2]$ a partir de L^1 , haciéndolo reaccionar con $DyCl_3 \cdot 6H_2O$, en presencia de Me_4NOH como base, en relación molar 1:1:2, y empleando como disolventes cloroformo y etanol del 96%, tal como se resume en la Figura 3.6. Este ensayo, que para ligandos semejantes permite revertir el proceso de ciclación y formar el complejo con la base de Schiff,²⁶ en el caso que nos ocupa lleva a la obtención de un sólido de naturaleza desconocida, cuyo intento de caracterización fue infructuoso, pero que claramente indica que no se obtiene el producto deseado, probablemente debido a que no se consigue revertir la ciclación de la tetrahydroquinazolina. Por ello, en un segundo intento de obtener el complejo objetivo se realiza una síntesis plantilla, que en situaciones semejantes ha dado buenos resultados.²⁵ De este modo, se hace reaccionar 2,6-piridindicarboxialdehído con 2-tosilaminometilanilina *in situ* junto con $DyCl_3 \cdot 6H_2O$, en relación molar 1:2:1, utilizando una mezcla de cloroformo y etanol como disolventes, y basificando con una disolución etanólica de Me_4NOH 0.5M. Desafortunadamente, se recupera la sal de disprosio, que parece mínimamente impurificada, bien por el ligando o por la amina, lo que sugiere la baja afinidad del Dy^{3+} por la base H_2L^1 , dadora únicamente de nitrógeno.

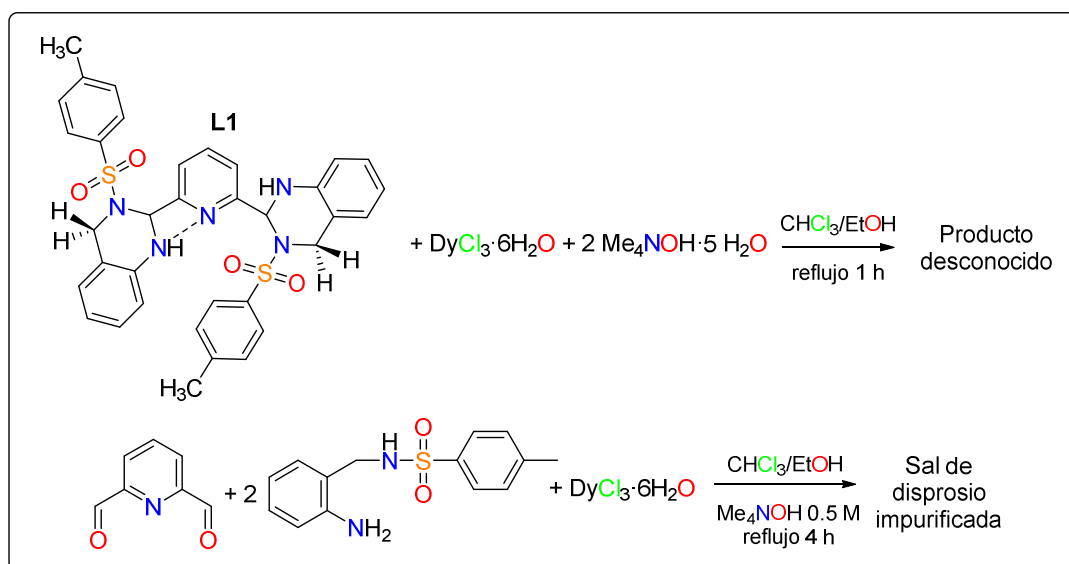


Figura 3.6. Intentos de síntesis de los complejos metálicos derivados de H_2L^1 .

Por lo tanto, los fracasos en la síntesis de complejos derivados del ligando pentadentado H_2L^1 llevan a abandonar la idea de intentar obtener compuestos

³¹ Julio Corredoira Vázquez, Trabajo de su tesis doctoral sin publicar, USC.

3.2 Síntesis y caracterización de los complejos metálicos.

derivados de dadores N₅, puesto que probablemente éstos son demasiado blandos para interactuar con el ácido duro Dy³⁺. Por dicho motivo, se pensó en sustituir alguno de los dadores nitrógeno por dador oxígeno en un ligando que debería seguir siendo pentadentado. De esta forma, se pensó en el ligando H₂L².

Así, se trató de sintetizar diversos complejos empleando H₂L² con distintas sales metálicas (Figura 3.7). Esta química resultó ser muy versátil y depender enormemente del pH del medio y de la sal de partida. De este modo, cuando se mezcla una disolución etanólica del ligando, basificada con disolución metanólica de Me₄NOH 0.5 M hasta pH = 7.17, y DyCl₃·6H₂O en relación molar 1:1, se obtiene el complejo Dy(L²)Cl(MeOH) (**1**). Si se repite la misma síntesis, pero empleando Dy(NO₃)₃·6H₂O y etanol como disolvente, en ausencia de base, se obtiene el complejo Dy(HL²)(NO₃)₂(H₂O) (**2**), donde el ligando parece permanecer monoprotonado. Sin embargo, si esta misma síntesis se repite añadiendo trietilamina en relación molar 1:2 con el ligando, el proceso lleva a la obtención de un nuevo compuesto mucho más soluble en alcohol que el previamente obtenido, de fórmula empírica [Dy(L²)(NO₃)(EtOH)(H₂O)]·2H₂O (**3**·2H₂O).

Finalmente, la reacción de una disolución de H₂L² en cloroformo, basificada con Me₄NOH 0.5 M hasta pH = 8.50, con Dy(CF₃SO₃)₃ en etanol (relación molar 1:1) genera Dy(H₂L²)(CF₃SO₃)₃(H₂O)₂ (**4**), donde el ligando parece hallarse completamente protonado.

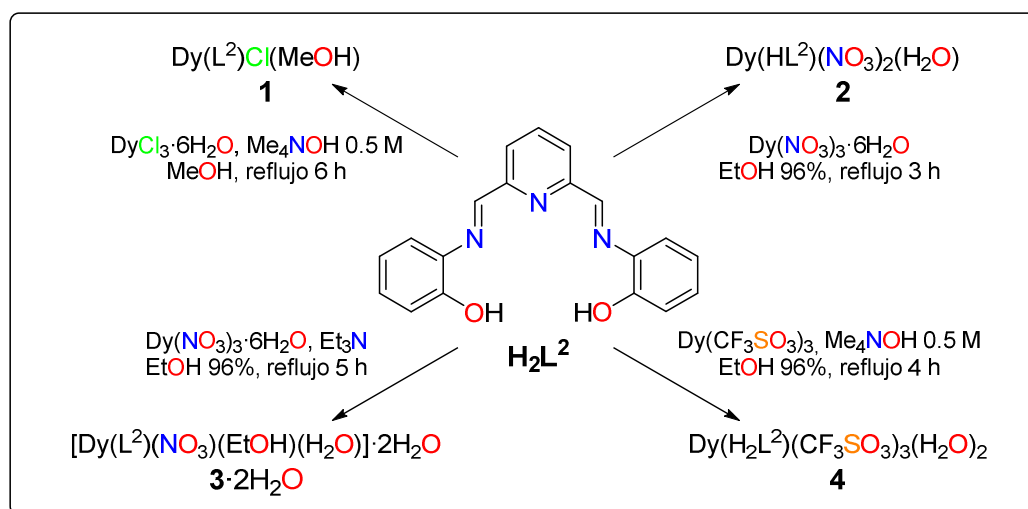


Figura 3.7. Síntesis de los complejos metálicos a partir de H₂L².

A continuación se ensayó la síntesis de complejos por reacción entre ligandos tridentados y sales de disprosio(III), con la esperanza de obtener compuestos metálicos con geometría de bipirámide trigonal. Así, se diseñó el ligando L³, que es un dador N₃ que podría ocupar el plano ecuatorial, y que tiene sustituyentes *tert*-butilo, que podrían crear suficiente impedimento estérico para evitar la coordinación de más ligandos en dicho plano ecuatorial, a la vez que impedir la coordinación de más de un ligando encima y debajo de este plano.

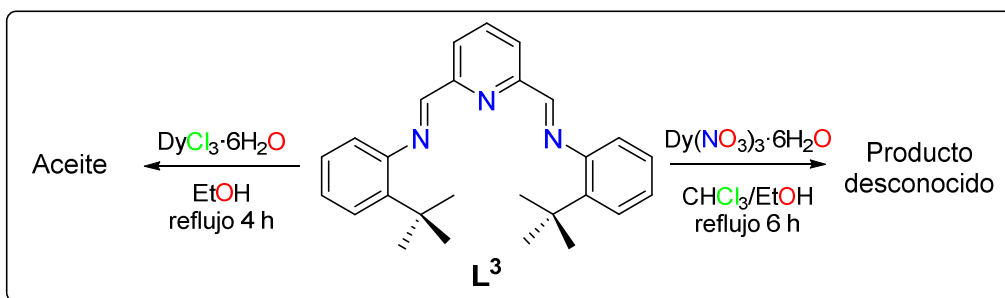


Figura 3.8. Intentos de síntesis de complejos metálicos a partir de L^3 .

Con estas premisas, se intentaron sintetizar dos complejos, haciendo reaccionar L^3 con $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ o bien con $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en relación molar metal:ligando 1:1 (Figura 3.8). En la reacción con cloruro de disprosio(III) se obtiene un aceite intratable, que directamente se ha descartado. El producto de la reacción con nitrato de disprosio es un sólido pero tampoco se ha podido caracterizar de modo satisfactorio, por lo cual se descarta seguir trabajando con este ligando.

Dados los experimentos fallidos con L^3 , se intentó la síntesis de complejos con el ligando potencialmente tridentado HL^4 , con un dador de oxígeno y que puede actuar como monoaniónico, hechos ambos que en principio deberían favorecer la coordinación al ion Dy^{3+} . Para ello se partió de una disolución del ligando basificada, a fin de obtener el ligando desprotonado, y se mezcló en relación molar 1:1 con $DyCl_3 \cdot 6H_2O$, $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ o $Dy(SO_3CF_3)_3$ (Figura 3.9). Cuando la sal empleada es el cloruro, se recoge el ligando libre, independientemente de que se basifique con $Me_4NOH \cdot 5H_2O$ o NEt_3 en relación molar 1:1 con el ligando. Si la sal de partida es $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ o $Dy(SO_3CF_3)_3$, los productos obtenidos no pudieron ser caracterizados satisfactoriamente, lo que lleva una vez más a abandonar el trabajo con este ligando.

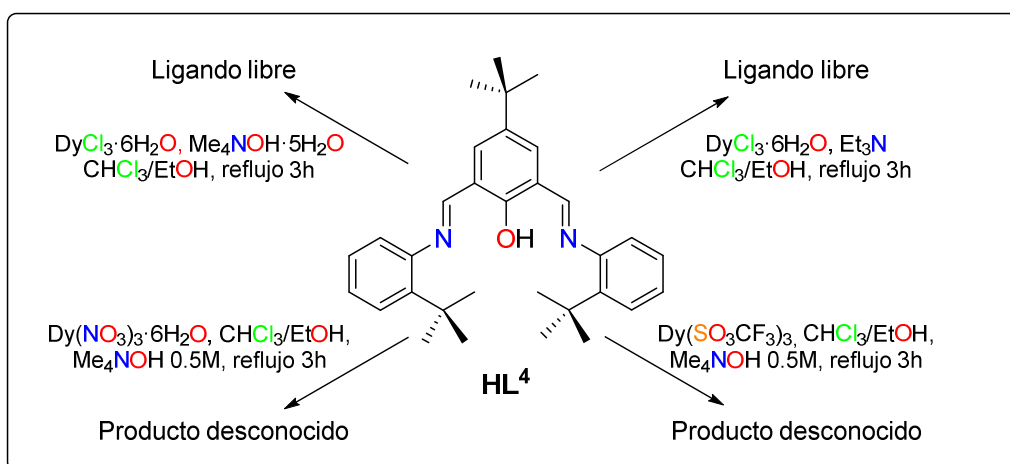


Figura 3.9. Intentos de síntesis de complejos metálicos a partir de HL^4 .

Finalmente, para ver si el cambio de la piridina por un grupo fenólico introduce variaciones notables en la estructura y, por lo tanto en el magnetismo de las muestras, se ensayó la síntesis de complejos derivados de H_3L^5 , a fin de comparar los resultados con aquellos obtenidos a partir de H_2L^2 . Así, cuando cantidades equimoleculares del ligando disuelto en cloroformo y de $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ disuelto en etanol se mezclan, y la

3.2 Síntesis y caracterización de los complejos metálicos.

disolución resultante se basifica con una disolución de Me_4NOH 0.5 M en etanol hasta $\text{pH} = 9.28$, se obtiene un sólido que tampoco ha sido posible identificar inequívocamente pero que parece impurificado con el ligando libre, especie que se ha podido detectar por difracción de RX de monocristal. Sin embargo, cuando H_3L^5 se hace reaccionar con Et_3N en relación molar 1:3 en etanol, y a continuación se añade triflato de disprosio(III) en relación molar 1:1 con el ligando, se consigue aislar el producto $[\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**5**), con un rendimiento del 49%.

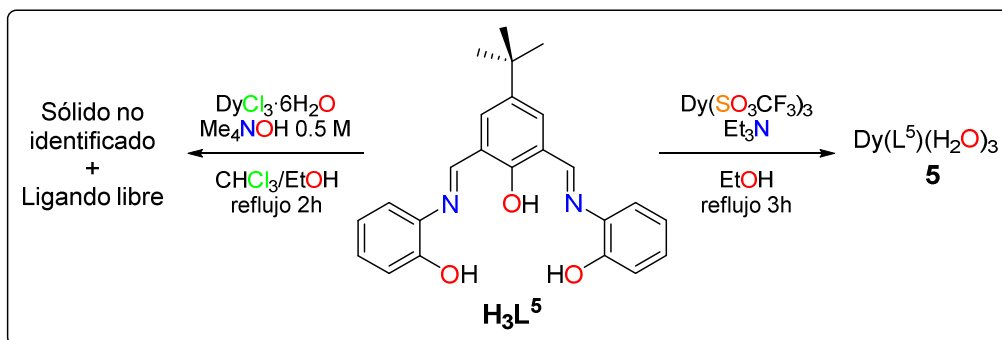


Figura 3.10. Intentos de síntesis de complejos metálicos a partir de H_3L^5 .

3.2.2. Caracterización de los complejos metálicos.

Análisis elemental y espectroscopia IR

La caracterización por análisis elemental de C, H y N está de acuerdo con la obtención de compuestos con las fórmulas estequiométricas propuestas, con un alto grado de pureza.

Los espectros IR se registraron en la región de los 400 y 4000 cm^{-1} . Al comparar los espectros de los complejos con los de los ligandos libres podemos observar algunas diferencias significativas, algunas de las cuales se ilustran en la figura 3.11.

Así, las principales diferencias a destacar son:

- se observa que la banda de tensión correspondiente a los grupos imínicos aparece desplazada hacia números de onda menores en los complejos (en torno a $1580\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$) con respecto a los ligandos libres, lo que está de acuerdo con la coordinación del ligando al centro metálico a través de los nitrógenos imínicos.³⁰ En todos los casos esto es así, excepto para **4**, donde la banda $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imínico}})$ aparece a mayor número de onda que en el ligando libre (1641 respecto a 1624 cm^{-1}). Este desplazamiento a mayor número de onda quizás está relacionado con el hecho de que en este compuesto los grupos fenólicos no parecen estar desprotonados, lo que podría tener efectos sobre la conjugación del ligando y, por lo tanto, sobre la distribución de la carga electrónica del mismo.
- en los complejos derivados de H_2L^2 se pueden observar distintas bandas relacionadas con los ligandos exógenos y/o contraiones aniónicos. De este modo, para los nitrato-complejos **2** y **3**· $2\text{H}_2\text{O}$ es significativa la aparición de

dos nuevas bandas, cercanas a 1270 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$] y 1475 [$\nu(\text{N}=\text{O})$] cm^{-1} , ambas de acuerdo con la presencia de grupos NO_3^- actuando como ligandos bidentados quelato.³⁰ De igual modo, en el espectro de **4** se aprecian varias bandas relacionadas con el grupo triflato: una a 633 cm^{-1} , que se puede asignar a la flexión del grupo SO_3 ; otras dos a 1026 y 1272 cm^{-1} , correspondientes a los modos de tensión simétrico y asimétrico del grupo SO_3 ; y dos bandas más a 1168 y 1219 cm^{-1} , correspondientes a los modos de tensión del grupo CF_3 . Todas estas bandas apuntan a la presencia de grupos triflato en la esfera de coordinación del metal.³²

- c) en el espectro de todos los compuestos se observa además una banda ancha sobre 3300 cm^{-1} , de acuerdo con la existencia de agua y/o metanol y/o etanol, bien como ligando o como especie de solvatación. La existencia de dicha banda previene la correcta identificación de los grupos fenólicos protonados en **2** o **5**, o poder identificar la ausencia de las bandas correspondiente a las vibraciones O-H de los grupos fenólicos en los demás casos.

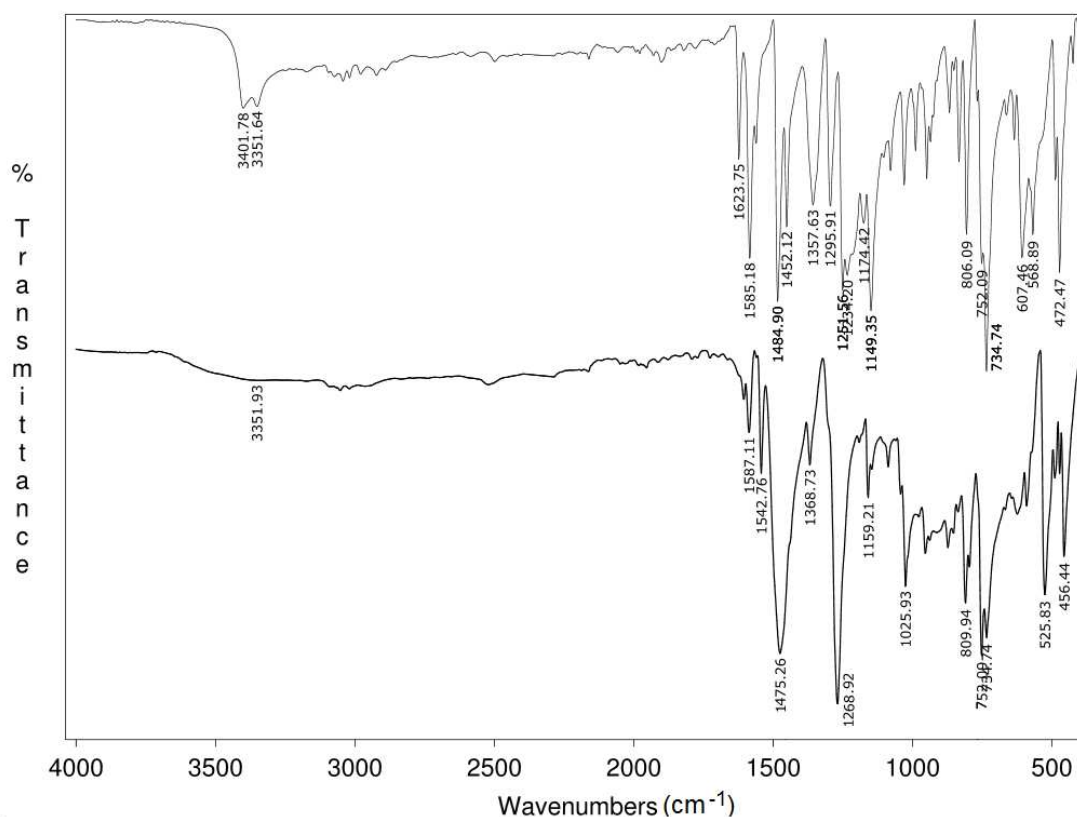


Figura 3.11. Comparativa de los espectros IR de H_2L^2 (arriba) y **2** (abajo).

³² D. H. Johnston, D. F. Shiver, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1045-1047.

Difracción de RX

Difracción de RX de monocristal

Se obtuvieron cristales de $[\text{Dy}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{3}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de suficiente calidad para ser estudiados por difracción de RX de monocristal, tal como se describe en el apartado 5. Los detalles de la recogida de los datos cristalográficos se muestran en la tabla 5.1 (apartado experimental) y las principales distancias y ángulos de enlace se resumen en la tabla 3.1. La figura 3.12 muestra un diagrama de elipsoides para $\mathbf{3}$.

La celda unidad de $\mathbf{3}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ contiene moléculas neutras de $[\text{Dy}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ ($\mathbf{3}$) y 2 moléculas de agua de hidratación por molécula de complejo. En $\mathbf{3}$ la base de Schiff se encuentra bidesprotonada y actúa como ligando quelato, alojando un ion Dy^{3+} en su compartimento N_3O_2 , es decir, uniéndose al ion metálico a través de ambos átomos de oxígeno fenólico, ambos átomos de nitrógeno imínico y del nitrógeno de la piridina. El ligando, que se halla completamente conjugado y, por lo tanto, es bastante plano, presenta una distorsión tipo sombrilla. Así, el átomo de nitrógeno de la piridina se encuentra prácticamente en el plano N_3O_2 calculado, mientras que el nitrógeno imínico de uno de los brazos del ligando se encuentra por encima de ese plano y el oxígeno fenólico de ese mismo brazo por debajo del plano. Para el segundo brazo, las posiciones del nitrógeno imínico y el oxígeno fenólico respecto del plano se invierten. Con respecto al plano N_2O_3 calculado por mínimos cuadrados, el átomo de disprosio se encuentra aproximadamente 0.42 Å por encima.

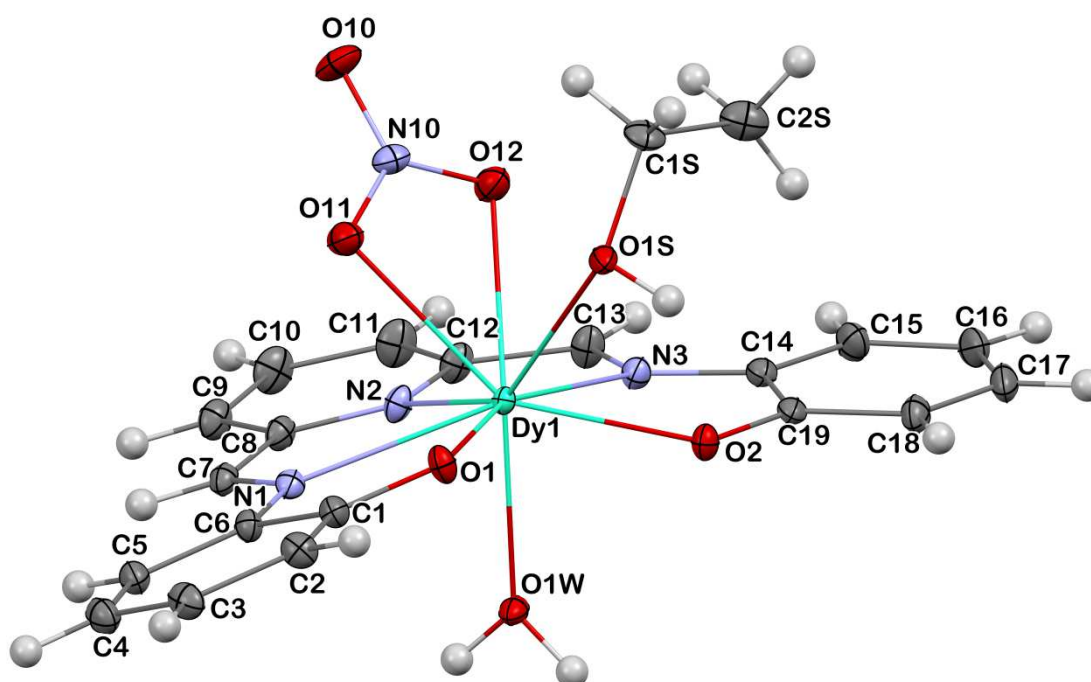
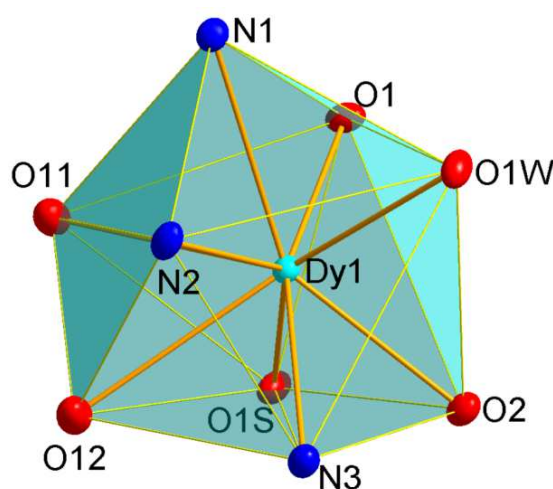


Figura 3.12. Diagrama de elipsoides (50% probabilidad) para $\mathbf{3}$.

Tabla 3.1. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace para $3 \cdot 2H_2O$.

Dy(1)-O(1)	2.271(2)
Dy(1)-O(2)	2.288(2)
Dy(1)-O(1W)	2.374(2)
Dy(1)-N(2)	2.504(3)
Dy(1)-O(11)	2.520(3)
Dy(1)-N(1)	2.530(3)
Dy(1)-N(3)	2.539(3)
Dy(1)-O(12)	2.569(3)
Dy(1)-O(1S)	2.577(15)
O(11)-Dy(1)-O(12)	50.19(8)
O(1)-Dy(1)-N(3)	160.11(9)

La esfera de coordinación del metal se completa con un ligando nitrato, actuando como bidentado quelato, con un ligando etanol y con una molécula de agua, estos dos últimos procedente del disolvente de la reacción. Así, el metal alcanza un índice de coordinación de 9 (N_3O_6). Se realizaron cálculos del grado de distorsión de la esfera de coordinación DyN_3O_6 respecto de un poliedro de 9 vértices ideal, empleando para ello el programa SHAPE.³³ Estos cálculos (anexo 1 de la presente memoria) permiten concluir que la geometría en el entorno del ion Dy^{3+} se halla más próxima a la de antiprisma cuadrado apicado esférico (figura 3.13), con simetría C_{4v} , pero muy distorsionada hacia una geometría de tipo “muffin”.

**Figura 3.13.** Entorno coordinativo para el ion Dy^{3+} en **3**, mostrando la geometría de antiprisma cuadrado apicado.

³³ (a) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J.M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. D. Avnir, SHAPE v1.1b, Barcelona, **2005**; (b) A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1291-1303; (c) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools; University of Barcelona, Barcelona, España, **2010**.

3.2 Síntesis y caracterización de los complejos metálicos.

Las distancias de enlace Dy-O y Dy-N, así como los ángulos en el entorno del metal (tabla 1) caen dentro de los rangos que cabría esperar³⁴ y no merecen gran discusión. Sin embargo, cabe señalar que los enlaces del disprosio con los átomos de oxígeno del grupo nitrato y del ligando etanol son significativamente más largos que aquellos con los oxígenos fenólicos o con la molécula de agua.

Finalmente, indicar que los ligandos agua y etanol, las moléculas de agua de hidratación y los átomos de oxígeno fenólicos y uno de los átomos de oxígeno del grupo nitrato se encuentran formando parte de un intrincado enlace de hidrógeno, que hace que la molécula inicial se expanda en las tres direcciones del espacio.

Difracción de RX en polvo

Con la finalidad de confirmar si la muestra bruta y los cristales resueltos de $3 \cdot 2H_2O$ son exactamente lo mismo, sin impurezas de otras especies, se realizó una medida de difracción de RX en polvo sobre la muestra bruta de $3 \cdot 2H_2O$. Dicho análisis se llevó a cabo para tener la seguridad de que el comportamiento magnético de la muestra, que se discutirá a continuación, no se ve influenciado por la presencia de ninguna impureza y que, por lo tanto, se atribuye inequívocamente a la especie $3 \cdot 2H_2O$ pura.

El difractograma de la muestra se comparó con el difractograma teórico calculado a partir de los datos de difracción de RX de monocristal, y los resultados obtenidos se pueden ver en la figura 3.14.

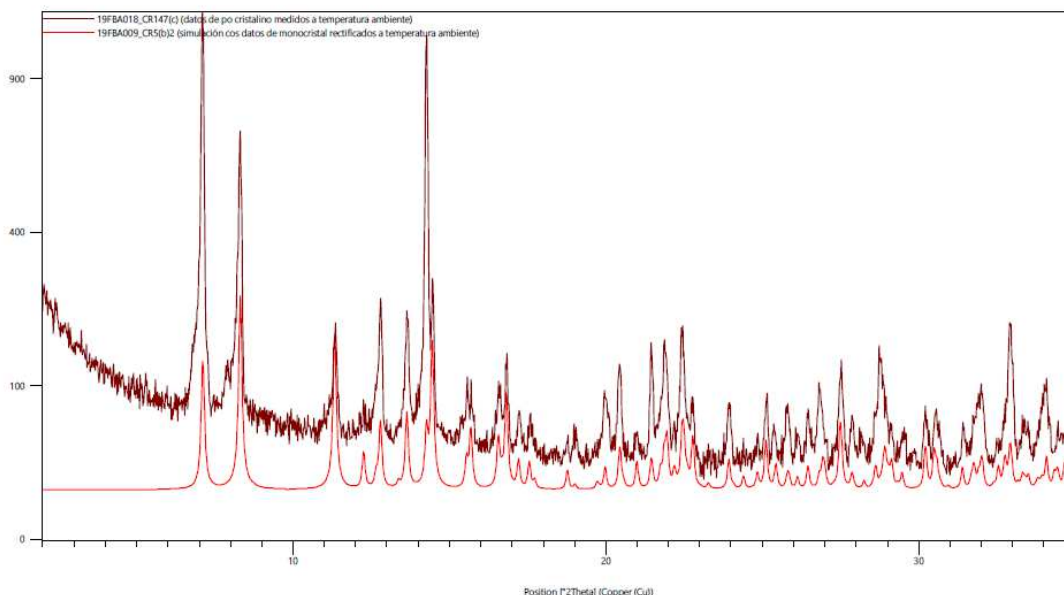


Figura 3.14. Comparativa del difractograma en polvo para $3 \cdot 2H_2O$ (granate) y el difractograma simulado a partir de los datos de difracción de RX de monocristal de $3 \cdot 2H_2O$ (rojo).

³⁴ M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera, E. Colacio, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 10100-10110.

La comparativa de ambos difractogramas permite concluir que los cristales y la muestra bruta son exactamente el mismo compuesto, sin impurezas adicionales.

Estudios magnéticos

Se realizaron estudios de susceptibilidad magnética únicamente para $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por ser el único compuesto del cual se conoce su estructura inequívocamente por difracción de RX. Para los demás compuestos preparados, la ausencia de datos estructurales indiscutibles previene una adecuada interpretación de las propiedades magnéticas, motivo por el cual no se analizó la potencialidad de los complejos **1-2** y **4-5** como SMMs.

Así, inicialmente se registraron medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable para $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pero además también se realizaron medidas de magnetización a campo variable, entre 0 y 50000 Oe, a 2 K. El comportamiento magnético del compuesto en campo dc (dc = corriente continua) se muestra en la figura 3.15.

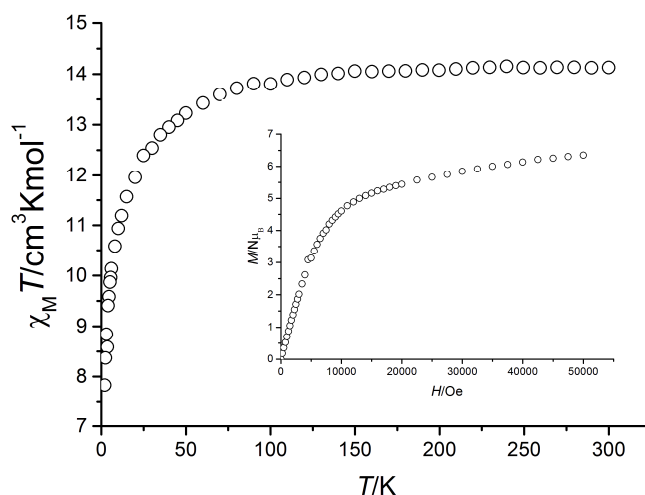


Figura 3.15. Representación de $\chi_M T$ vs T para $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Inserción: representación de $M/N\mu_B$ frente a H .

Tal como se puede observar, el producto $\chi_M T$ tiende a $14.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 300 K, valor sumamente próximo al esperado para el ion Dy^{3+} aislado ($S = 5/2$, $L = 5$, $g = 4/3$, $\chi_M T = 14.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).³⁵ El valor de producto $\chi_M T$ se mantiene prácticamente constante entre 300 y 70 K, y luego disminuye bruscamente hasta 2 K, punto en el que alcanza un valor de $7.83 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Esta caída en $\chi_M T$ con la temperatura está de acuerdo con una considerable anisotropía magnética. Esta notable anisotropía se confirma por medidas de magnetización a campo variable. Tal como se observa en la figura 3.15, la magnetización reducida experimenta un incremento relativamente rápido a campos bajos, seguido de un aumento lineal más lento, hasta alcanzar un valor de $6.35 \text{ N}\mu_B$ a 50000 Oe. Este valor es muy inferior al de la magnetización de saturación correspondiente al Dy^{3+} , $M_{\text{sat}} = g_j J = 10 \text{ N}\mu_B$ (con $g_j = 4/3$ y $J = 15/2$), lo que

³⁵ J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer-Verlag, **2015**.

3.2 Síntesis y caracterización de los complejos metálicos.

también corrobora la presencia de una anisotropía magnética significativa.³⁶

Dado el elevado estado fundamental de espín de $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y la aparente elevada anisotropía magnética, se procedió a estudiar el posible comportamiento del compuesto como imán molecular. Una de las formas más fiables y habituales de identificar un SMM es hacer medidas de susceptibilidad magnética en campo alterno (susceptibilidad ac) y observar la variación de la susceptibilidad magnética en fase (χ') y de la susceptibilidad magnética fuera de fase (χ'') con la temperatura. La presencia de máximos en las curvas χ'_M y/o χ''_M vs T es indicativa de que estamos ante un SMM.³⁷

Con estas premisas, se realizaron medidas de susceptibilidad ac en fase y fuera de fase a una frecuencia de 1500 Hz, inicialmente en ausencia de campo magnético externo, no observándose ningún máximo en la curva. Esto indicaría que el compuesto no se comporta como imán. Sin embargo, se debe tener en cuenta que estas moléculas pueden presentar tuneleo cuántico de la magnetización.⁷ Una forma habitual de destruir el túnel cuántico es mediante la aplicación de un campo magnético externo,³⁸ por romper éste la degeneración de los estados $\pm M_S$, tal como se ilustra en la figura 3.16.

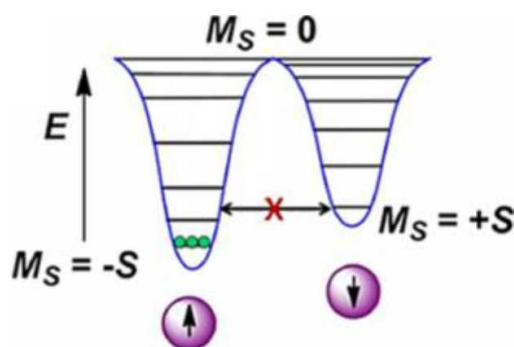


Figura 3.16. Desdoblamiento energético de los estados M_S en presencia de un campo magnético externo $H \neq 0$

Por dicho motivo, se realizaron nuevas medidas de susceptibilidad ac en presencia de campos magnéticos externos diversos, mostrándose la variación de χ''_M con la temperatura a diversos campos y frecuencias en la figura 3.17.

La gráfica muestra claramente que ahora la curva χ''_M presenta un máximo en algunas de las condiciones ensayadas, lo que parece indicar la supresión al menos parcial del túnel cuántico y el comportamiento como imán de la muestra. Además, se puede observar que el campo óptimo (aquel que lleva a los valores máximos en el pico de la curva) es el de 1500 G.

³⁶ A. Upadhyay, S. Kumar Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 8838-8841.

³⁷ H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 27, 1-33.

³⁸ J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodríguez-Diéguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J. P. Costes and E. Colacio, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7916-7918.

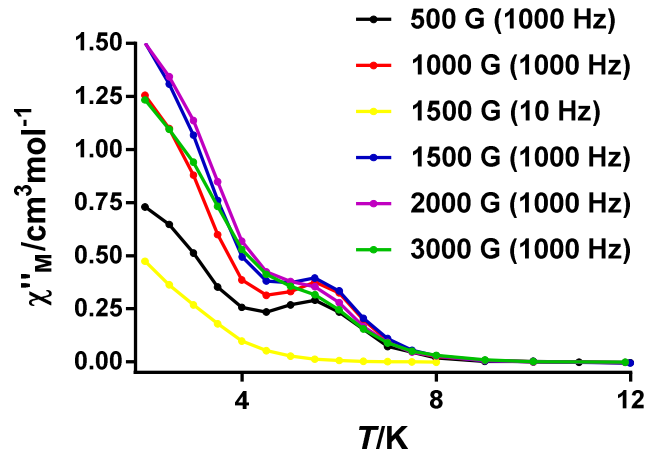


Figura 3.17. Dependencia de χ''_M con la temperatura para $3 \cdot 2H_2O$ a distintos campos magnéticos y frecuencias.

Por lo tanto, dado que $3 \cdot 2H_2O$ es un SIM inducido, se realizó un análisis más profundo de sus propiedades magnéticas. Así, se registraron medidas de susceptibilidad magnética en campo alterno (susceptibilidad ac) a frecuencia variable (entre 10 y 1500 Hz) en presencia de un campo magnético externo óptimo de 1500 G, en función de la temperatura entre 2 y 10 K. Estas medidas se realizaron con el objetivo final de calcular la barrera energética de activación térmica U_{ef} . Los resultados obtenidos de estas medidas se representan en la gráfica de la figura 3.18.

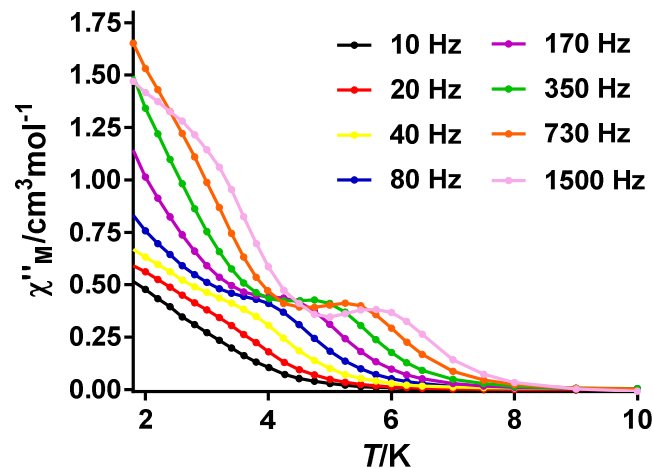


Figura 3.18. Variación de χ''_M con la temperatura para $3 \cdot 2H_2O$, a frecuencia variable (10-1500 Hz) en presencia de un campo magnético externo $H = 1500$ G.

La gráfica muestra que χ''_M es dependiente de la frecuencia en presencia de un campo magnético externo, con máximos en la señal fuera de fase en el rango 4 K–6 K. Pero además cabe señalar que los valores de χ''_M no tienden a cero para ninguna de las frecuencias, lo que indica que la aplicación de un campo magnético externo no ha permitido destruir completamente el túnel cuántico.

3.2 Síntesis y caracterización de los complejos metálicos.

A partir de los datos representados en la figura 3.18, tomando los valores de temperatura y frecuencia en los máximos de susceptibilidad fuera de fase, se puede generar la conocida como gráfica de Arrhenius, que representa la variación del tiempo de relajación ($\tau = 1/2\pi\nu$) frente a la temperatura.

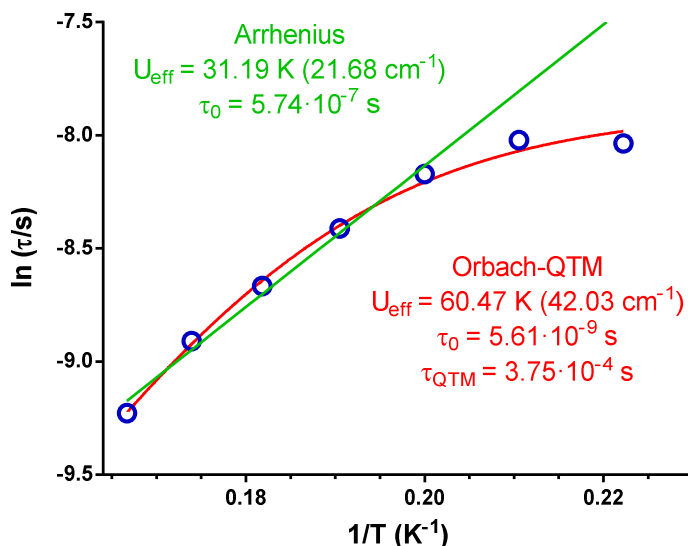


Figura 3.19. Gráfica de Arrhenius para $3 \cdot 2H_2O$. Círculos azules: datos experimentales; línea verde: ajuste considerando ecuación de Arrhenius; línea roja: ajuste considerando ecuación de Orbach-QTM.

La curva de $\ln(\tau)$ frente a la inversa de la temperatura se intentó ajustar considerando únicamente relajación térmica de la magnetización, también llamada relajación de Orbach, mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 1).

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-U_{ef}/k_B T} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde τ_0 es el factor preexponencial, que representa la velocidad de cambio de la magnetización si no hubiese barrera de activación, U_{ef} es la barrera térmica y k_B es la constante de Boltzman.

Tal como se puede observar en la figura 3.19, la ecuación de Arrhenius no reproduce la curva experimental. Ello no es sorprendente, teniendo en cuenta que la variación de χ''_M con la temperatura a distintas frecuencias muestra que, a pesar del campo magnético externo aplicado, el túnel cuántico si bien se ha reducido no se ha eliminado completamente. Por dicho motivo, se hizo un nuevo intento de ajustar la curva de $\ln(\tau)$ frente a $1/T$ teniendo en cuenta no sólo la relajación Orbach sino también el túnel cuántico, según la ecuación 2.

$$\tau^{-1} = \tau_{QTM}^{-1} + \tau_0^{-1} e^{-U_{ef}/k_B T} \quad \text{Ecuación 2}$$

Esta ecuación sí permite reproducir la curva de forma satisfactoria y rinde un valor de U_{ef} de 60.47 K.

4. CONCLUSIONS

1. The attempts to synthesise the Schiff base $H_2L^{1'}$ lead to the formation of tetrahydroquinazoline L^1 .
2. The new ligands L^3 and HL^4 were synthesised and characterised satisfactorily.
3. It was not possible to obtain dysprosium(III) compounds derived from ligands L^1 or $H_2L^{1'}$, nor ligands L^3 and HL^4 .
4. Four different complexes derived from H_2L^2 , of empirical formulas $Dy(L^2)Cl(MeOH)$ (**1**), $Dy(HL^2)(NO_3)_2(H_2O)$ (**2**), $[Dy(L)(NO_3)(H_2O)(EtOH)] \cdot 2H_2O$ (**3**· $2H_2O$), $Dy(H_2L^2)(CF_3SO_3)_3(H_2O)_2$ (**4**), and a complex derived from H_3L^5 , with empirical formula $[Dy(L^5)(H_2O)_3]$ (**5**), were obtained.
5. The studies summarised herein show that the complexes derived from H_2L^2 depend on the dysprosium(III) salt employed as a reactant, and on the pH of the medium, in such a way that it is possible to obtain different nitrate complexes of dysprosium (III) as a function of the pH of the medium of the reaction.
6. The complexes derived from H_3L^5 do not depend on the dysprosium salt used as reactant.
7. The characterization of **1-5** by elemental analysis and IR spectroscopy is in agreement with the proposed stoichiometries, and corroborates the presence of the respective Schiff base ligands in the complexes.
8. The single X-ray diffraction studies allowed to unequivocally know the structure of **3**· $2H_2O$, showing that the dysprosium centre has a coordination number of 9, with spherical capped square antiprism geometry.
9. The magnetic characterization of complex **3**· $2H_2O$ shows that it is a field-induced single ion magnet (SIM), with an U_{eff} barrier of 60.47 K.
10. The multiple and diverse recrystallization attempts for complexes **1-2** and **4-5** did not allow isolating single crystals suitable for their study by single-crystal X-ray diffraction. Therefore, the structure of these complexes cannot be unequivocally known, nor the coordination number of the dysprosium atom in them.

CONCLUSIONES

1. Los intentos de síntesis de la base de Schiff $H_2L^{1'}$ conducen a la formación de la tetrahydroquinazolina L^1 .
2. Se sintetizaron y caracterizaron satisfactoriamente los nuevos ligandos L^3 y HL^4 .
3. No fue posible obtener compuestos de disprosio(III) derivados de los ligandos L^1 o $H_2L^{1'}$, ni de los ligandos L^3 y HL^4 .
4. Se obtuvieron 4 complejos distintos derivados de H_2L^2 , de fórmulas empíricas $Dy(L^2)Cl(MeOH)$ (**1**), $Dy(HL^2)(NO_3)_2(H_2O)$ (**2**), $[Dy(L)(NO_3)(H_2O)(EtOH)] \cdot 2H_2O$ (**3**· $2H_2O$), $Dy(H_2L^2)(CF_3SO_3)_3(H_2O)_2$ (**4**) y un complejo derivado de H_3L^5 , de fórmula empírica $[Dy(L^5)(H_2O)_3]$ (**5**).
5. Los estudios muestran que la naturaleza de los complejos derivados de H_2L^2 obtenidos depende de la sal de disprosio(III) de partida y del pH del medio, pudiendo obtenerse distintos nitrato-complejos de disprosio(III) en función de este parámetro.
6. Los complejos derivados de H_3L^5 no dependen de la sal de disprosio empleada.
7. La caracterización de **1-5** por análisis elemental y espectroscopia IR está de acuerdo con las estequiometrías propuestas y corrobora la presencia de los respectivos ligandos base de Schiff en los complejos.
8. La difracción de RX permitió conocer inequívocamente la estructura de **3**· $2H_2O$, mostrando que el centro metálico de disprosio presenta un índice de coordinación 9 con geometría de antiprisma cuadrado apicado esférico.
9. La caracterización magnética del complejo **3**· $2H_2O$ demuestra que este es un imán unimolecular mononuclear inducido (SIM) por un campo magnético, con una barrera U_{ef} de 60.47 K.
10. Los múltiples y diversos intentos de recristalización de los complejos **1-2** y **4-5** no permitieron aislar cristales de tamaño adecuado para su estudio por difracción de RX de monocristal, por lo cual no se puede conocer inequívocamente la estructura de los complejos ni el índice de coordinación del disprosio en los mismos.

CONCLUSIÓNS

1. Os intentos de síntese da base de Schiff $H_2L^{1'}$ conducen á formación da tetrahydroquinazolina L^1 .
2. Sintetizáronse e caracterizáronse satisfactoriamente os novos ligandos L^3 e HL^4 .
3. Non foi posible obter compostos de disprosio(III) derivados dos ligandos L^1 ou $H_2L^{1'}$, nin dos ligandos L^3 e HL^4 .
4. Obtivéronse 4 complexos distintos derivados de H_2L^2 , de fórmulas empíricas $Dy(L^2)Cl(MeOH)$ (**1**), $Dy(HL^2)(NO_3)_2(H_2O)$ (**2**), $[Dy(L)(NO_3)(H_2O)(EtOH)] \cdot 2H_2O$ (**3**· $2H_2O$), $Dy(H_2L^2)(CF_3SO_3)_3(H_2O)_2$ (**4**) e un complexo derivado de H_3L^5 , de fórmula empírica $[Dy(L^5)(H_2O)_3]$ (**5**).

5. Os estudos amosan que a natureza dos complexos derivados de H_2L^2 obtidos depende da sal de disprosio(III) de partida e do pH do medio, podendo obtense distintos nitrato-complexos de disprosio(III) en función deste parámetro.
6. Os complexos derivados de H_3L^5 non dependen da sal de disprosio empregada.
7. A caracterización de **1-5** por análise elemental e espectroscopia IV está de acordo coas estequiometrías propostas e corrobora a presenza dos respectivos ligandos base de Schiff nos complexos.
8. A difracción de RX permitiu coñecer inequivocamente a estrutura de **3**·2H₂O, amosando que o centro metálico de disprosio presenta un índice de coordinación 9 con xeometría de antiprisma cadrado apicado esférico.
9. A caracterización magnética do complexo **3**·2H₂O demostra que este é un imán unimolecular mononuclear inducido (SIM) por un campo magnético, cunha barreira U_{ef} de 60.47 K .
10. Os múltiples e diversos intentos de recristalización dos complexos **1-2** e **4-5** non permitiron illar cristais de tamaño axeitados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal, polo cal non se pode coñecer inequivocamente a estrutura dos complexos nin o índice de coordinación do disprosio nos mesmos.

5. EXPERIMENTAL

5.1 Procedimientos generales.

Todos los materiales de partida y sales metálicas utilizadas, disponibles comercialmente (Aldrich), se emplearon tal y como se recibe del proveedor correspondiente, a no ser que se indique lo contrario. En general, se utilizaron disolventes comerciales con una pureza > 99% (metanol, cloroformo, etanol, hexano, dietil éter).

5.2 Síntesis de los ligandos.

L¹: se pesan 0.062 g (0.459 mmol) de 2,6-piridindicarboxialdehído y se disuelven en 19.5 ml de cloroformo. A continuación, se pesan 0.205 g (0.906 mmol) de 2-tosilaminometilnilina y se disuelven en 25 ml de cloroformo. La disolución de amina se añade sobre la disolución de dialdehido en un balón de fondo redondo y la mezcla se refluye con agitación durante 4 h, con un Dean-Stark para eliminar el agua que se forma en la reacción. Transcurridas las 4 h, la disolución se concentra en el rotavapor, quedando un aceite amarillo oscuro. Se añaden unos 5 ml de dietiléter y la mezcla se vuelve a concentrar en el rotavapor a sequedad. Se obtiene así un producto sólido que pesa 0.120 g (rendimiento: 40%). Mm = 651 g/mol. Análisis elemental teórico para C₃₅H₃₃O₄N₅S₂: C 64.52, N 10.75, H 5.07, S 9.83 %; experimental: C 63.06, N 10.29, H 4.84, S 9.22 %. P.f.: 110°C. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 655 [(v(C-S)); 1153 [(v_s(SO₂)); 1295 [v_{as}(SO₂)); 1593,1609 [v(C=N_{py}); 3377 [v(NH)]. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ en ppm): 2.30 (s, 3H), 2.29 (s, 3H) (H17 + H17'); 3.97-4.06 (m, 2H), 4.38-4.44 (m, 2H) (H12a + H12b + H12a' + H12b'); 6.195 (s, 1H), 6.205 (s, 1H) (H4 + H4'); 6.26 (d, 1H), 6.55-6.66 (m, 4H) 6.84 (t, 1H), 6.92 (t, 1H) (H7-H10 + H7'-H10'); 7.07-7.12 (m, 4H, H15 + H15'); 7.48-7.50 (m, 2H, H2 + H2'), 7.65-7.70 (m, 5H, H14 + H14' + H1).

H₂L²: Este ligando se preparó mediante una modificación de un método previamente descrito.²⁸ Se disuelven 0.250 g (1.85 mmol) de 2,6-piridindicarboxialdehído en 20 ml de cloroformo y 0.402 g (3.68 mmol) de 2-aminofenol en 35 ml de etanol absoluto. Una vez disueltos los reactivos, se unen ambas disoluciones y se pone a reflujo durante 6 h. Posteriormente, se concentra la

5.2 Síntesis de los ligandos.

disolución hasta la mitad del volumen y se filtra el precipitado formado. Se obtienen 0.568 g de producto (rendimiento: 97%). Mm= 317 g/mol. Análisis elemental teórico para $C_{19}H_{15}O_2N_3$: C 71.92, N 13.25, H 4.73 %; experimental: C 71.70, N 13.21, H 4.95 %. p.f. = 200 °C. IR (ATR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 1585 [$\nu(C=N_{py})$]; 1624 [$\nu(C=N_{imínico})$]; 3352, 3400 [$\nu(OH)$]. RMN de 1H ($CDCl_3$, 250 MHz, δ en ppm): 6.93, 7.25 (t, 2H cada uno, H7 y H8); 7.03, 7.41 (d, 2H cada uno, H6 y H9); 7.94 (t, 1H, H1); 8.26 (d, 2H, H2); 8.87 (s, 2H, H4).

L³: Este ligando se obtuvo por una variación de un método previamente descrito.³⁹ Se disuelven 0.081 g (0.600 mmol) de 2,6-piridindicarboxialdehído en 35 ml de cloroformo y se le añaden 0.183 g (1.23 mmol) de 2-terbutilanilina (líquido, 10% en exceso). A continuación, se pone la disolución a reflujo en balón de fondo redondo de 100 ml durante 4 h. Se obtiene así una disolución amarillo verdoso, que se concentra en el rotavapor hasta sequedad. Sobre el residuo que queda se le añade diclorometano y la disolución se deja evaporar lentamente. Al cabo de dos días se recogen 0.052 g de producto (rendimiento: 22%), que se lavan con hexano para eliminar impurezas. Mm = 397 g/mol. Análisis elemental teórico para $C_{27}H_{31}N_3$: C 81.61, N 10.58, H 7.81 %; experimental: C 81.02, N 10.48, H 8.00 %. P.f. = 112 °C. IR (ATR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 1584 [$\nu(C=N_{py})$]; 1620 [$\nu(C=N_{imínico})$]; 2866, 2910, 2945, 2964 [$\nu(C-H_{terbutilo})$]. RMN de 1H ($CDCl_3$, 250 MHz, δ en ppm): 1.51 (s, 18H, H12); 7.00, 7.46 (d, 2H cada uno, H6 y H9); 7.23-7.31 (m, 4H, H7 + H8); 8.02 (t, 1H, H1); 8.35 (d, 2H, H2); 8.58 (s, 2H, H4).

HL⁴: Se pesan 0.199 g (0.965 mmol) de 4-terbutil-2,6-diformilfenol y se disuelven en 20 ml de metanol, resultando una disolución amarilla. A continuación, se pesan 0.360 g (2.42 mmol) de 2-terbutilanilina y se disuelven en 5 ml de metanol, arrastrando con 5 ml más lo que quede en el vidrio de reloj. Se unen ambas disoluciones y la mezcla se refluxa 4 h. La disolución se torna a color naranja y precipita un sólido naranja pálido, que se filtra y se deja secar al aire. Se obtienen así 0.270 g de ligando (rendimiento: 60%). Mm = 466 g/mol. Análisis elemental teórico para $C_{32}H_{38}ON_2$: C 82.40, N 6.00, H 8.15 %; experimental: C 80.82, N 5.97, H 7.86 %. P.f.: 173°C. IR (ATR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 1626 [$\nu(C=N_{imínico})$]; 2863, 2906, 2960 [$\nu(C-H_{terbutilo})$]. RMN de 1H (DMSO, 250 MHz, δ en ppm): 1.354 (s, 9H, H14); 1.41 (s, 18H, H12); 7.065, 7.405 (d, 2H cada uno, H6 y H9); 7.20-7.33 (m, 4H, H7 + H8); 8.13 (s, 2H, H2); 8.80 (s, 2H, H4); 13.77 (s, 1H, OH).

H₃L⁵·H₂O: Este ligando se obtuvo por una variación de un método previamente descrito.⁴⁰ Se disuelven 0.15 g (0.727 mmol) de 4-terbutil-2,6-diformilfenol en 15 ml de etanol 96% y 0.154 g (1.41 mmol) de 2-aminofenol en 20 ml de etanol 96%. Se añade la amina sobre el aldehído y la disolución acaba tornando de color rojo. Se pone a reflujo

³⁹ V. C. Gibson, B. S. Kimberley, G. A. Solan, *PCT Int. Appl.* **2000**, WO 2000020427.

⁴⁰ M. Yadav, A. Mondal, V. Mereacre, S. K. Jana, A. K. Powell, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7846–7856.

durante 7 h y la disolución se concentra en el rotavapor hasta unos 2 ml. Finalmente, se le añade ciclohexano, precipita el compuesto, que se filtra a vacío y se deja secar al aire. Se obtienen así 0.164 g de producto (rendimiento: 61%). Mm = 400 g/mol. Análisis elemental teórico para $C_{24}H_{26}O_4N_2$: C 72.00, N 7.00, H 6.50 %; experimental: C 71.33, N 6.78, H 6.67 %. P.f.: 118°C. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1620 [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imínico}}$)]; 2863, 2954 [$\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{terbutilo}}$)]; 3047, 3370 [$\nu(\text{OH})$]. RMN de ^1H (DMSO, 250 MHz, δ en ppm): 1.37 (s, 9H, H12); 6.85-6.97 (m, 4H), 7.12 (t, 2H), 7.315 (d, 2H) (H6+ H7 + H8 + H9); 8.08 (s, 2H, H1); 9.09 (s, 2H, H4); 9.51 (s, 1H, OH); 15.10 (s, 2H, OH).

5.3 Síntesis de los complejos metálicos.

$\text{Dy}(\text{L}^2)\text{Cl}(\text{MeOH})$ (**1**): Se disuelven 0.112 g (0.353 mmol) de H_2L^2 en 23 ml de metanol (disolución amarilla) y se mide el pH = 6.5. A continuación, se basifica con una disolución metanólica de hidróxido de tetrametilamonio 0.5 M hasta un pH de 7.17. A la disolución amarilla resultante se le añaden 0.133 g (0.353 mmol) de $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tornando la disolución de color rojo, y se pone a reflujo durante 6h, la suspensión resultante se filtra y se recoge por filtración a vacío un sólido rojo que se deja a secar al aire (0.030 g, rendimiento: 16%). Mm = 545 g/mol. Análisis elemental teórico: C 44.17, N 7.70, H 3.23 %; experimental: C 44.17, N 7.70, H 3.48 %. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1539 [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$)]; 1583 [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imínico}}$)]; 3327 [$\nu(\text{OH})$].

$\text{Dy}(\text{HL}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ (**2**): Se disuelven 0.112 g (0.353 mmol) de H_2L^2 en 22 ml de etanol 96% (disolución amarilla con un pH = 7.14) y se le añade a una disolución de 0.161 g (0.353 mmol) $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de etanol 96%. La disolución se vuelve roja y se pone a reflujo durante 3 h, formándose un precipitado. A continuación, se centrifuga la suspensión y se separa el líquido por decantación. El sólido se deja a secar en la estufa a 80 °C durante 16 horas (0.111 g, rendimiento: 51%). Mm = 620.5 g/mol. Análisis elemental teórico: C 36.74, N 11.27, H 2.58 %; experimental: C 36.81, N 11.06, H 2.49 %. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1269 [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$]; 1475 [$\nu(\text{N}=\text{O})$]; 1543 [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$)]; 1587 [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imínico}}$)]; 3552 [$\nu(\text{OH})$].

$[\text{Dy}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**): se disuelven 0.094 g (0.296 mmol) de H_2L^2 en 30 ml de etanol 96% y se le añaden 6 ml (0.600 mmol) de Et_3N (disolución color naranja). A continuación, se le incorpora una disolución de 0.14 g (0.307 mmol) de $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de etanol 96% y se pone a reflujo durante 5 h. Se pasa por placa del 5 y se concentra en el rotavapor, precipitando un sólido rojo. Luego, se centrifuga la disolución y se retiran las aguas madres, dejando el sólido a secar en la estufa (0.039 g, rendimiento: 22%). Mm = 639.95 g/mol. Análisis elemental teórico: C 39.38, N 8.75, H 3.91 %; experimental: C 39.18, N 8.85, H 4.04 %. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1269 [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$]; 1455 [$\nu(\text{N}=\text{O})$]; 1534 [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$)]; 1585 [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imínico}}$)]; 3230, 3483, 3541 [$\nu(\text{OH})$].

La lenta evaporación de las aguas madres permite la obtención de monocristales de $[\text{Dy}(\text{L})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), adecuados para su estudio por difracción de RX de monocristal.

5.3. Síntesis de los complejos metálicos.

$\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**4**): se disuelven 0.1 g (0.315 mmol) de H_2L^2 en 20 ml de cloroformo (disolución amarilla con un pH = 8.50) y se le añaden disolución metanólica de Me_4NOH 0.5 M hasta pH = 12.06. A la disolución resultante se le incorpora una disolución de 0.196 g (0.322 mmol) de $\text{Dy}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ en 10 ml de etanol 96% (cambia de color a rojo). A continuación, se pone a reflujo durante 4 h y se deja con agitación a temperatura ambiente durante 14 h. Pasado este tiempo, se centrifuga y se retira una pequeña fracción de sólido, que se descarta. Las aguas madres se concentran en el rotavapor y se deja reposar durante 4 días. Al cabo de este tiempo aparece un sólido pastoso, al que se le añaden unos 10 ml de dietiléter, dejándolo con agitación hasta el día siguiente. Se recoge así un sólido granate oscuro, que se filtra a vacío, se deja secar al aire y se pesa (0.136 g, rendimiento: 48%). Mm = 902.5 g/mol. Análisis elemental teórico: C 27.43, N 4.36, H 1.97, S 9.97 %; experimental: C 27.76, N 4.11, H 1.87, S 9.77 %. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 633 [$\delta(\text{SO}_3)$]; 1026, 1272 [$\nu(\text{SO}_3)$]; 1168, 1219 [$\nu(\text{CF}_3)$]; 1590 [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$)]; 1641 [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imínico}}$)]; 3388 [$\nu(\text{OH})$].

$[\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**5**): se disuelven 0.049 g (0.122 mmol) de $\text{H}_3\text{L}^5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 15 ml de etanol absoluto y se le añaden 3.8 ml (0.378 mmol) de Et_3N (disolución color rojo). A continuación, se le incorpora una disolución de 0.074 g (0.122 mmol) de $\text{Dy}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ en 10 ml de etanol absoluto y se pone a reflujo durante 3 h. Se centrifuga y se decanta, y el sólido se deja secar en la estufa durante 16 h (0.036 g, rendimiento: 49%). Mm = 601.5 g/mol. Análisis elemental teórico: C 47.88, N 4.65, H 4.49 %; experimental: C 47.82, N 4.43, H 4.24 %. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1618 [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imínico}}$)]; 2867, 2903, 2954 [$\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{terbutilo}}$)], 3570 [$\nu(\text{OH})$].

5.4 Métodos experimentales de estudio.

5.4.1 Estudios en estado sólido.

Análisis elemental. Los porcentajes de C, N, H y S de los ligandos y complejos metálicos sintetizados se determinaron en un Analizador Elemental Carlo Erba EA 1108.

Puntos de fusión. Los puntos de fusión de los ligandos L^1 , H_2L^2 , L^3 , H_4L^4 y H_3L^5 se determinaron en un aparato Gallenkamp digital.

Espectroscopia IR. Los espectros IR de los ligandos y complejos metálicos se registraron sobre muestras sólidas en un espectrómetro PerkinElmer TwoTM FT/IR con sistema de reflectancia total atenuada (ATR).

Difracción de RX de monocristal. Se obtuvieron cristales de $[\text{Dy}(\text{L})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, tal como se acaba de especificar. Los datos experimentales de la recogida y tratamiento de datos se resumen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de $[\text{Dy}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Fórmula	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{DyN}_4\text{O}_9$
Peso molecular	639.95
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$
Longitud de onda (Å)	0.71073
Tamaño del cristal (mm^3)	0.190 x 0.140 x 0.080
Color, forma	Rojo, lámina
T (K)	100(2)
a (Å)	13.9344(8)
b (Å)	8.2685(5)
c (Å)	20.4164(11)
α (°)	90
β (°)	100.009(2)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	2316.5(2)
Z	4
Coef. de absorción (mm^{-1})	3.286
Nº total de refl. medidas	179564
Reflexiones únicas	7061 [$R_{\text{int}} = 0.0367$]
Datos/restricciones/parámetros	7061 / 6 / 335
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0233$, $wR_2 = 0.0852$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0239$, $wR_2 = 0.0855$

La toma de datos de la estructura se llevó a cabo a 100 K en un difractor Bruker Kappa APEXII CCD, empleando radiación monocromática Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å). Se aplicó una corrección de absorción empírica utilizando SADABS.⁴¹ La estructura se resolvió por una combinación de métodos estándar directos, usando SHELXT⁴² y se refinó por técnicas de Fourier basadas en F^2 , utilizando el programa SHELXL,⁴³ del paquete de programas SHELX.⁴⁴ Todos los átomos, excepto hidrógenos, se refinaron anisotrópicamente. Los hidrógenos unidos a carbonos se incluyeron, y los ligados a átomos de oxígeno o nitrógeno no desordenados y con ocupaciones parciales de 1 se encontraron en el mapa de Fourier.⁴⁵ El diagrama de elipsoides del compuesto se dibujó con el programa Mercury, versión 3.6.

⁴¹ a) R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.*, **1995**, A51, 33–38. b) L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.*, **2015**, 48, 3-10.

⁴² G. M. Sheldrick. *Acta Cryst.*, **2015**, A71, 3-8.

⁴³ G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2015**, C71, 3-8.

⁴⁴ G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112–122.

⁴⁵ Expresar mi agradecimiento a la profesora Ana M. García Deibe, del Departamento de Química Inorgánica de la USC, por la resolución de la estructura cristalina.

5.4. Métodos experimentales de estudio.

Difracción en polvo. Las medidas de difracción en polvo cristalino se registraron en un difractómetro tipo Philips, manejado con una unidad de control tipo "PW1710", un goniómetro vertical tipo "PW1820/00" y un generador tipo "Enraf Nonius FR590" operando a 40Kv y 30mA. Los Rayos X se obtuvieron de un tubo sellado de Cu y la radiación fue monocromatizada con un monocromador de grafito ($\lambda(K\alpha_1)=1.5406\text{\AA}$). Los difractogramas fueron obtenidos en el rango angular 2-30° con un paso de 0.02° y un tiempo por paso de 3s. Las muestras fueron giradas durante la medida para obtener los perfiles de pico más óptimos para el análisis, así como para minimizar el efecto de orientación preferente. Las muestras se depositaron en una base de un cristal orientado (placa de Si(511)) para evitar el ruido de fondo (scattering) ocasionado por un soporte tipo vítreo. Para asegurarnos que las medidas que se van a hacer en polvo cristalino, no dependen de orientaciones preferentes, y en vista de los aspectos de los cristales/aglomerados de las muestras a evaluar, se consideró necesario moler la muestra con un mortero de ágata, previamente al montaje en el difractómetro de medida. Para realizar el análisis matemático de los difractogramas obtenidos se utilizó el software "HighScore Plus, Version 3.0d".

Medidas magnéticas. Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética para una muestra cristalina, finamente dividida, de $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con un susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL, en la Unidad de Susceptibilidad Magnética de la Universidad de Barcelona. Estas medidas se realizaron entre 2 y 300 K a campos magnéticos de 300 G (2-30 K) y 5000 G (30-300 K). También se realizaron medidas de magnetización en función del campo (campos magnéticos de entre 0 y 50000 G) a temperatura de 2 K. Finalmente se efectuaron estudios de relajación magnética mediante medidas de susceptibilidad magnética en presencia de una corriente alterna (susceptibilidad ac) entre 2 y 10 K, inicialmente a campo nulo y luego en presencia de un campo externo de 1500 Oe, a diferentes frecuencias oscilantes (entre 50 y 1400 Hz). Las correcciones diamagnéticas se estimaron a partir de las tablas de Pascal.

5.4.2 Estudios en disolución.

Espectroscopia de RMN de ^1H . Los espectros de RMN de ^1H de los ligandos se registraron en espectrómetros BRUKER DPX-250 o VARIAN Inova 400, a las frecuencias indicadas y en disolventes deuterados (CDCl_3 o DMSO-d_6).

ANEXO 1

SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures calculation (c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona

MFF-9	13 Cs	Muffin
HH-9	12 C2v	Hula-hoop
JTDIC-9	11 C3v	Tridiminished icosahedron J63
TCTPR-9	10 D3h	Spherical tricapped trigonal prism
JTCTPR-9	9 D3h	Tricapped trigonal prism J51
CSAPR-9	8 C4v	Spherical capped square antiprism
JCSAPR-9	7 C4v	Capped square antiprism J10
CCU-9	6 C4v	Spherical-relaxed capped cube
JCCU-9	5 C4v	Capped cube J8
JTC-9	4 C3v	Johnson triangular cupola J3
HBPY-9	3 D7h	Heptagonal bipyramid
OPY-9	2 C8v	Octagonal pyramid
EP-9	1 D9h	Enneagon

Structure [ML9]	MFF-9	HH-9	JTDIC-9	TCTPR-9	JTCTPR-9	CSAPR-9
	2.012,	8.895,	10.756,	2.863,	4.393,	1.909,
JCSAPR-9	CCU-9	JCCU-9	JTC-9	HBPY-9	OPY-9	EP-9
2.680,	5.410,	6.596,	15.941,	15.998,	24.017,	36.365